

GRUNDRISS

DER

ANALYTISCHEN CHEMIE.

VON

DR. ALEXANDER CLASSEN,

PROFESSOR AN DER KGL. TECHN. HOCHSCHULE ZU AACHEN.

ZWEITE GÄNZLICH UMGEARBEITETE AUFLAGE.

II. THEIL.

QUANTITATIVE ANALYSE.

MIT 45 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

STUTTGART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1879.

GRUNDRISS

DER

QUANTITATIVEN CHEMISCHEN ANALYSE

IN BEISPIELEN.

VON

DR. ALEXANDER CLASSEN,
PROFESSOR AN DER KGL. TECHN. HOCHSCHULE ZU AACHEN.

ZWEITE GÄNZLICH UMGEARBEITETE AUFLAGE.

MIT 45 IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.



STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1879.

Druck von Gebrüder Kröner in Stuttgart.

Inhalt.

Calciumcarbonat (Kalkspath, Marmor) $CaCO_3$.

Es soll hier nur die Bestimmung des Kalks ausgeführt werden [1]). Zu diesem Zwecke werden 0,2—0,3 g der vorher bei 100° C. getrockneten Substanz in einem ungefähr 200 CC. haltenden, schief gestellten Becherglase in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und die mit Wasser verdünnte Auflösung mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt. Die Fällung des Kalks geschieht als Calciumoxalat. Man erhitzt die Flüssigkeit zum Kochen, versetzt dieselbe mit Ammoniumoxalat in einigem Ueberschuss, lässt den Niederschlag etwa 12 Stunden lang an einem warmen Orte absetzen und filtrirt. Das Calciumoxalat wird, nach vollständigem Auswaschen mit heissem Wasser und nachherigem Trocknen, in einen Platintiegel gebracht, das Filter am Platindraht eingeäschert, und nun entweder in Calciumcarbonat oder in Calciumoxyd übergeführt. Zur Bestimmung als Calciumcarbonat erhitzt man den Tiegel so, dass nur der Boden desselben ganz schwach roth glüht, und setzt dieses Glühen ungefähr 5 Minuten lang fort. Nach dem Erkalten bestimmt man das Gewicht, befeuchtet den Niederschlag, zur Ueberführung etwa entstandenen kaustischen Kalks in Carbonat, mit einigen Tropfen Ammoniumcarbonat und erhitzt nochmals ganz schwach. Man muss diese Operation so oft wiederholen, bis ein constantes Gewicht erhalten wird. Zur Ueberführung des Calciumcarbonats in Calciumoxyd braucht man nur das Glühen des Niederschlages über dem Gebläse bis zum constanten

[1]) Ueber die Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten s. Dolomit.

Gewicht fortzusetzen. Man glüht vorerst etwa 5 Minuten lang und sieht zu, ob nach weiterem Glühen das Gewicht des Niederschlages noch abnimmt. $CaCO_3 : Ca = 99,75 : 39,9$, oder $CaO : Ca = 55,86 : 39,9$.

Kupfervitriol $CuSO_4 + 5H_2O$.

Zur Bestimmung des Kupfers erhitzt man die wässerige Auflösung von ungefähr 1 g Kupfersulfat in einer Porzellanschale zum Kochen, fügt nach und nach Kali- oder Natronlauge hinzu, so lange noch Fällung entsteht, und setzt das Kochen unter Umrühren der Flüssigkeit noch einige Minuten fort. Nach dem Absitzen des Niederschlages wird die klare Flüssigkeit abfiltrirt, der Niederschlag mit heissem Wasser übergossen und diese Operation noch einige Male wiederholt, so dass der Niederschlag fast frei von Alkali ist, ehe er aufs Filter gebracht wird. Das Auswaschen des auf dem Filter befindlichen Niederschlages wird noch so lange fortgesetzt, bis ein Tropfen des Filtrates auf Platinblech verdampft keinen Rückstand hinterlässt. Das erhaltene Kupferoxyd wird nach dem Trocknen in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht, das Filter, welches von anhängendem Niederschlag möglichst befreit wurde, auf dem Tiegeldeckel eingeäschert und nun über der einfachen Bunsen'schen Gaslampe bis zum constanten Gewicht geglüht. Die Menge von Kupfer in dem Kupferoxyd ergibt sich leicht aus der Proportion: $CuO : Cu = 79,26 : 63,3$.

Die Bestimmung der Schwefelsäure beruht auf der Unlöslichkeit des Baryumsulfats in Wasser und stark verdünnten Säuren. Zur Ueberführung in diese Verbindung säuert man die Auflösung von circa 0,5 g Kupfersulfat in Wasser mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure an, erhitzt zum Sieden, fällt die kochende Flüssigkeit unter Umrühren mit Chlorbaryum, so lange noch ein Niederschlag von Baryumsulfat entsteht, und setzt das Kochen unter Umrühren noch kurze Zeit fort. Sobald sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt hat, verfährt man mit demselben wie oben angegeben

und wäscht das Baryumsulfat auf dem Filter so lange mit heissem Wasser aus, bis das Filtrat mit Silbernitrat keine Fällung von Chlorsilber mehr gibt. Mit dem getrockneten Niederschlag verfährt man schliesslich genau, wie bei Kupferoxyd angegeben.

Das erhaltene Baryumsulfat enthält gewöhnlich noch wägbare Mengen von Chlorbaryum, welche sich durch Auswaschen mit heissem Wasser nicht entfernen lassen. Man erwärmt daher den gewogenen Niederschlag mit ganz verdünnter Chlorwasserstoffsäure, giesst die klare Flüssigkeit durch ein kleines Filter und wäscht den Niederschlag durch Decantation mit heissem Wasser vollständig aus. Das rückständige Baryumsulfat wird wiederum geglüht und gewogen. $BaSO_4 : SO_4 = 232{,}62 : 95{,}82$.

Wasserbestimmung. Erhitzt man Kupfervitriol längere Zeit im Luftbade bei einer Temperatur von ungefähr 120^0 C., so verliert er vorerst 4 Moleküle Wasser, während man zur Austreibung des 5. Moleküls die Temperatur bis circa 250^0 C. steigern muss. Damit das entwässerte Salz während des Wägens kein Wasser anzieht, nimmt man das Abwiegen am Besten in einem gut verschliessbaren Glasröhrchen vor. Die Menge des vorhandenen Krystallwassers ergibt sich aus der Differenz der beiden Wägungen.

Magnesiumsulfat $MgSO_4 + 7H_2O$.

Zur Bestimmung des Magnesiumgehaltes werden 1—1,5 g des lufttrockenen Salzes in Wasser gelöst und mit soviel Chlorammonium versetzt, dass auf nachherigen Zusatz von Ammoniak keine Fällung von Magnesiumhydrat entsteht. Diese Flüssigkeit wird mit einer Auflösung von Natrium-Ammoniumphosphat (Phosphorsalz) versetzt[1]), wodurch ein weisser krystallinischer Niederschlag von Magnesium-Ammonium-

---

[1]) Wendet man zur Fällung Natriumphosphat an, so muss die Flüssigkeit zur vollständigen Ausscheidung des Niederschlages mindestens 12 Stunden lang stehen.

phosphat entsteht. Ist die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit klar geworden, so wird derselbe abfiltrirt, mit einer Mischung von 1 Thl. Ammoniak von 0,96 spec. Gewicht und 3 Thln. Wasser vollständig ausgewaschen (bis das Filtrat auf Zusatz von Salpetersäure und Silbernitrat keine Fällung von Chlorsilber mehr gibt) und getrocknet. Der Niederschlag wird dann in einen Porzellantiegel [1]) gebracht, das Filter auf dem Deckel gesondert eingeäschert und nun zuerst schwach, nach und nach stärker über der gewöhnlichen Bunsen'schen Gaslampe bis zum constanten Gewichte geglüht. Ist die Farbe des Niederschlages nach dem Glühen nicht rein weiss, so befeuchtet man denselben mit einigen Tropfen Salpetersäure und glüht wiederholt. Der Rückstand ist Magnesiumpyrophosphat; der Gehalt an Magnesium ergibt sich aus der Gleichung: $Mg_2P_2O_7 : 2Mg = 221,52 : 47,88$.

Bestimmung des Magnesiums als Magnesiumoxyd [2]). Lösliche Magnesiumsalze geben in neutraler Lösung [3]) mit Ammoniumoxalat lösliches Magnesium-Ammoniumoxalat, welches auf Zusatz von concentrirter Essigsäure, unter Abscheidung von Magnesiumoxalat zersetzt wird. Zur quantitativen Abscheidung des Magnesiums als oxalsaures Salz versetzt man die wässerige Lösung, deren Volumen etwa 25 CC. beträgt, mit einer in der Wärme gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat, oder man löst festes Ammoniumoxalat unter Erwärmen in der zu fällenden Flüssigkeit auf [4]), erhitzt zum Kochen, fügt ein der zu fällenden Flüssigkeit gleiches Volumen conc. Essigsäure

---

[1]) Es ist nicht rathsam, zum Glühen einen Platintiegel zu benutzen, da bei unvollständiger Einäscherung des Filters leicht Phosphorsäure reducirt werden kann, was eine Zerstörung des Tiegels zur Folge haben würde.

[2]) Classen. Zeitschrift für analyt. Chemie 18. 4tes Heft.

[3]) Enthält die zu fällende Flüssigkeit freie Säure, so muss dieselbe vollständig entfernt werden, da sich sonst Hydrooxalate bilden, welche durch Essigsäure nicht quantitativ abgeschieden werden.

[4]) Ist eine genügende Menge von Ammoniumoxalat vorhanden, so resultirt eine klare Auflösung; eventuel setzt man noch so viel von dem Reagens hinzu, als zur Ueberführung des Magnesiumoxalats in lösliches Doppelsalz erforderlich ist.

(von circa 80 %) hinzu[1]) und setzt das Kochen unter stetigem Umrühren der Flüssigkeit noch einige Minuten fort. Ist die Menge der Magnesia nicht zu gering, so bildet sich auf Zusatz von Essigsäure gleich ein schwerer krystallinischer Niederschlag von Magnesiumoxalat, welcher sich, nach Entfernung der Flamme, rasch zu Boden setzt. Bei geringen Mengen von Magnesium entsteht dieser Niederschlag erst bei einigem Stehen der Flüssigkeit. In allen Fällen lässt man das mit einem Uhrglase bedeckte Gefäss etwa 6 Stunden lang bei einer Temperatur von etwa 50° stehen, filtrirt dann ab und wäscht den Niederschlag mit einer Mischung aus gleichen Volumen conc. Essigsäure, Alkohol und Wasser vollständig aus. Das Magnesiumoxalat wird durch Glühen im Platintiegel in Magnesiumoxyd übergeführt. Um hierbei einen Verlust zu vermeiden, wickelt man den Niederschlag in das noch feuchte Filter ein und erhitzt den bedeckten Tiegel zuerst ganz schwach, so lange noch Dämpfe zwischen Tiegel und Deckel entweichen, lässt dann Luft hinzutreten und erhitzt bei derselben Temperatur fort, bis die Kohle verbrannt und der Rückstand weiss ist. Durch nachheriges stärkeres Erhitzen des bedeckten Tiegels bis zur Rothgluth geht das Magnesium leicht in Oxyd über, dessen Gewicht bestimmt wird. MgO : Mg = 39,9 : 23,94.

Die Bestimmung der Schwefelsäure geschieht, wie bei Kupfervitriol (S. 2) angegeben.

Der Wassergehalt des Salzes ergibt sich, wenn man eine abgewogene Menge desselben bis zum constanten Gewicht bei einer Temperatur von 210° C. trocknet.

Chlorbaryum $BaCl_2 + 2H_2O$.

Der Baryumgehalt wird durch Ueberführung der Verbindung in Baryumcarbonat bestimmt. Man versetzt die wässerige Auflösung von etwa 0,5 g Substanz mit Ammonium-

[1]) Hat sich der Niederschlag abgesetzt, so überzeugt man sich, ob auf weiteren Zusatz von Essigsäure noch Fällung entsteht.

carbonat in geringem Ueberschuss und erwärmt einige Stunden gelinde auf dem Sandbade. Der Niederschlag wird mit schwach ammoniakalischem Wasser ausgewaschen, getrocknet und über der Bunsen'schen Gaslampe schwach geglüht. $BaCO_3 : Ba = 196{,}65 : 136{,}8$.

Das Baryum kann auch als Baryumsulfat, durch Fällen der mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, bestimmt werden. (Siehe Bestimmung der Schwefelsäure im Kupfervitriol S. 2.)

Zur Bestimmung des Chlors versetzt man die erwärmte Auflösung mit Silbernitrat, welches man mit etwas Salpetersäure angesäuert hat [1]), und rührt die Flüssigkeit beständig mit einem Glasstabe um, wodurch sich das Chlorsilber leicht zusammenballt und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit rasch klar erscheint. Die klare Flüssigkeit wird filtrirt und das Chlorsilber durch Decantation mit heissem Wasser, welchem man einige Tropfen Salpetersäure zufügt, ausgewaschen (bis das Filtrat keine Reaction auf Silber mehr zeigt); schliesslich bringt man den Niederschlag mit Hülfe einer Federfahne auf das Filter. Nach dem Trocknen sammelt man das Chlorsilber möglichst vollständig in einen Porzellantiegel und äschert das Filter auf dem umgelegten Deckel des Tiegels ein. Die noch an dem Filter anhaftenden Theilchen von Chlorsilber werden hierbei zu Silber reducirt, welches wieder in Chlorsilber umgewandelt werden muss. Man befeuchtet nach dem Erkalten die Asche mit einigen Tropfen Salpetersäure, erwärmt schwach und versetzt dann mit einem Tropfen Chlorwasserstoffsäure. Die Flüssigkeit wird vorsichtig verdampft, der Deckel in umgekehrter Lage auf den Tiegel gelegt und letzterer so lange erhitzt (wozu man sich der gewöhnlichen Gaslampe bedient), bis der Inhalt desselben zu schmelzen beginnt. Anstatt das Chlorsilber im Porzellantiegel zu schmelzen, kann man dasselbe auch auf ein bei 120 °C.

---

[1]) Man darf nicht etwa die heisse wässerige Auflösung zuerst mit Salpetersäure ansäuern und dann erst Silbernitrat hinzufügen, weil hierbei stets Chlorwasserstoffsäure verflüchtigt wird.

getrocknetes Filter bringen und bei derselben Temperatur bis zum constanten Gewicht trocknen. Da das Chlorsilber leicht durch directes Sonnenlicht zersetzt (geschwärzt) wird, so ist dies bei der Fällung etc. abzuhalten. $AgCl : Cl = 143{,}03 : 35{,}37$.

Der Wassergehalt des Salzes kann durch schwaches Glühen einer gewogenen Menge von Chlorbaryum bestimmt werden.

Zinksulfat $ZnSO_4 + 7H_2O$.

Bestimmung des Zinks als Zinkoxyd. Die wässerige Auflösung des Salzes (von circa 1 g) wird in einer Platin- oder Porzellanschale [1]) bis zum Kochen erhitzt und nach und nach Natriumcarbonat in einigem Ueberschuss hinzugefügt. Man setzt das Kochen einige Minuten fort, filtrirt die klare Flüssigkeit ab, giesst auf den Rückstand heisses Wasser und kocht wieder. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis ein Tropfen des Filtrats, auf Platinblech verdampft, keinen Rückstand mehr hinterlässt. Das Zinkcarbonat wird getrocknet und, nachdem das Filter auf dem Tiegeldeckel eingeäschert wurde, im Porzellantiegel durch Glühen über der einfachen Lampe in Zinkoxyd übergeführt [2]). $ZnO : Zn = 80{,}86 : 64{,}9$.

Zweite Methode. Das vorstehende, vielfach angewandte Verfahren besitzt verschiedene Uebelstände. Nimmt man nämlich die Fällung nicht in Platingefässen vor, so enthält das Zinkcarbonat stets nachweisbare Mengen der Bestandtheile des Porzellans. Dann ist die Entfernung des zur Fällung verwandten Natriumcarbonats eine sehr mühsame Operation, welche viel Geduld erfordert. Rascher gelangt man zum

---

[1]) Nimmt man die Fällung in einem Glasgefässe oder einer Schale von schlechtem Porzellan vor, so enthält das Zinkcarbonat stets Kieselsäure und Thonerde. Diese bleiben zurück, wenn der geglühte Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt wird.

[2]) Das gewogene Zinkoxyd muss jedenfalls auf einen Gehalt an Kieselsäure und Thonerde geprüft werden, deren Menge zu bestimmen und event. in Abzug zu bringen ist.

Ziele, wenn man das Zink als oxalsaures Salz abscheidet und dieses durch Glühen in Zinkoxyd überführt [1]). Man fügt zu der, etwa 25 CC. betragenden wässerigen, neutralen Lösung des Salzes [2]) so viel neutrales Kaliumoxalat (1 Thl. Kaliumoxalat in 3 Thln. Wasser), bis der entstandene Niederschlag von Zinkoxalat sich, unter Bildung von Zink-Kaliumoxalat, wieder gelöst hat, erhitzt zum Kochen und fügt unter Umrühren der Flüssigkeit concentrirte Essigsäure (von circa 80 %) hinzu und setzt das Kochen noch kurze Zeit fort. Die Menge von Essigsäure muss mindestens das Volumen der zu fällenden Flüssigkeit betragen. (Siehe S. 5, Anmerkung 1.) Nach etwa sechsstündigem Stehen des gut bedeckten Gefässes bei circa 50° filtrirt man die Flüssigkeit ab, wäscht den Niederschlag mit einer Mischung aus gleichen Volumen conc. Essigsäure, Alkohol und Wasser so lange aus, bis ein Tropfen des Filtrats auf Platinblech verdampft keinen Rückstand hinterlässt und führt das Zinkoxalat in Zinkoxyd über. Man verfährt hierzu genau nach S. 5 [3]). Bei ungenügendem Auswaschen des Zinkoxalats ist das erhaltene Oxyd mit Kaliumcarbonat verunreinigt, welches sich leicht zu erkennen gibt, wenn man den Niederschlag mit Wasser übergiesst und mit Lackmuspapier prüft. Reagirt der Rückstand alkalisch, so bringt man denselben in ein Becherglas, übergiesst mit heissem Wasser, digerirt einige Zeit im Wasser- oder Sandbade und entfernt die letzten Reste von Alkali in dem abfiltrirten Niederschlage durch Auswaschen mit heissem Wasser.

Bestimmung des Zinks als Schwefelzink. Die Abscheidung des Schwefelzinks kann entweder durch Schwefelammonium oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas

---

[1]) Classen. Zeitschrift für analyt. Chemie **18.** 189.

[2]) Diese Art der Abscheidung des Zinks setzt eine säurefreie Lösung des Salzes voraus. Bei Gegenwart von freier Säure muss dieselbe durch Eindampfen vollständig entfernt werden.

[3]) Die oxalsauren Salze dürfen zuerst nur ganz schwach (im bedeckten Tiegel) erhitzt und darf die Temperatur erst ganz allmälich gesteigert werden. Erhitzt man den Tiegel gleich zum Glühen, so reisst das auftretende Kohlenoxydgas Theile des Niederschlages mit sich fort.

bewirkt werden. Das auf Zusatz von Schwefelammonium gefällte Sulfid besitzt eine schleimige Beschaffenheit und ist viel schwieriger zu filtriren und auszuwaschen, als der dichtere durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag. Zur Ausführung des ersteren Verfahrens versetzt man die verdünnte Auflösung mit Ammoniumnitrat [1]), fügt einige Tropfen Ammoniak hinzu, erhitzt zum Kochen und versetzt mit Schwefelammonium in geringem Ueberschuss. Die Flüssigkeit darf nicht eher filtrirt werden, bis sich das Schwefelzink vollständig abgesetzt hat, was durch Stehenlassen an einem warmen Orte befördert wird. Der Niederschlag wird mit Wasser, welchem man einige Tropfen Schwefelammonium und Ammoniumnitrat hinzufügt, ausgewaschen, was am besten, da derselbe leicht die Poren des Filters verstopft, durch Decantation geschieht.

Zur Fällung des Zinks mit Schwefelwasserstoff versetzt man die wässerige Auflösung mit Ammoniak bis zur Lösung des hierdurch entstehenden Niederschlages, säuert stark mit Essigsäure an, erhitzt zum Kochen und leitet in die klare Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, bis dieselbe vollständig erkaltet ist. Das erhaltene Schwefelzink wird mit Wasser, welchem man etwas Ammoniumnitrat zufügt, ausgewaschen.

Um das Schwefelzink als solches wägen zu können, muss es in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht werden. Man benutzt hierzu den in Fig. 1 abgebildeten Apparat. Das aus dem Kugelapparat austretende Wasserstoffgas wird zuerst durch Chlorcalcium und dann durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet. Um Explosionen zu vermeiden, schaltet man zweckmässig hinter der zweiten Trockenflasche ein kleines Glasröhrchen ein, welches zwischen Baumwolle eingepresste Scheibchen von Drahtnetz enthält. (Fresenius.) Den trockenen Niederschlag bringt man (nachdem das Filter am Platindraht verbrannt wurde) in einen Tiegel von unglasirtem Porzellan (sogenannten Rose'schen Tiegel), mengt mit etwas Schwefel-

---

[1]) Durch Hinzufügen von etwas Ammoniumnitrat wird die Ausfällung des Schwefelzinks wesentlich beschleunigt.

pulver, bedeckt den Tiegel mit einem Porzellandeckel [1]), welcher in der Mitte ein rundes Loch hat und leitet nun mit Hülfe einer dünnen Porzellanröhre Wasserstoffgas in den Tiegel, während man diesen über der einfachen Gaslampe erhitzt. Das Erhitzen des Tiegels darf natürlich nicht eher stattfinden, bis alle Luft aus dem Apparat und Tiegel verdrängt ist. Nach 5—10 Minuten langem Glühen lässt man den Tiegel in dem Wasserstoffstrom erkalten. ZnS : Zn = 96,88 : 64,9.

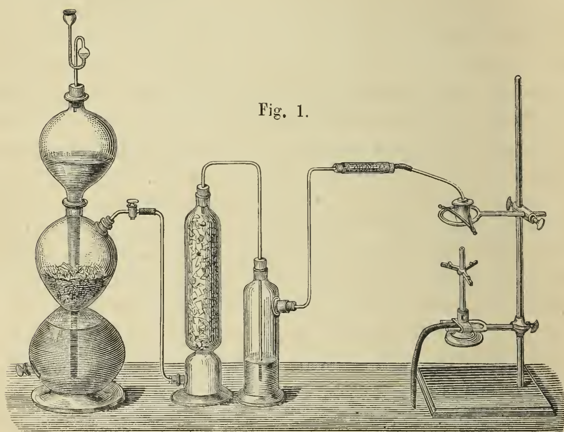


Fig. 1.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wird eine gewogene Menge von Zinksulfat bei einer Temperatur von 220° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Die Bestimmung der Schwefelsäure wird, wie S. 2 angegeben, ausgeführt.

---

[1]) Es ist nicht zu empfehlen, wie Rose vorschlägt, einen Deckel von Platin anzuwenden, indem dieser, wenn das Wasserstoffgas Arsenwasserstoff enthält (was bei den zur Anwendung kommenden Materialien meist der Fall ist), in kurzer Zeit untauglich wird.

Manganchlorür $MnCl_2 + 4H_2O$.

Bestimmung des Mangans als Manganoxyduloxyd. Man fällt die heisse wässerige Auflösung des Salzes (1 g) in einer Platin- oder Porzellanschale mit einem Ueberschuss von Natriumcarbonat und behandelt den Niederschlag von Manganoxydulcarbonat genau, wie oben bei der Bestimmung des Zinks angegeben. Das Filtrat enthält stets noch geringe Mengen von Mangan gelöst; zur Abscheidung dieses verdampft man dasselbe in einer Platin- oder Porzellanschale zur Trockne, kocht den Rückstand mit Wasser aus und filtrirt den geringen Niederschlag auf einem besonderen Filter. Die beiden getrockneten Niederschläge werden in einem Platintiegel bei Zutritt der Luft stark über dem Gebläse geglüht, wobei das Manganoxydulcarbonat in Manganoxyduloxyd (Mn_3O_4) übergeht. Da dem ersteren hartnäckig etwas Alkali anhängt, so muss der Glührückstand nochmals mit heissem Wasser ausgewaschen werden. Die wässerigen Auszüge werden, ohne den Niederschlag aufs Filter zu bringen, durch ein kleines Filter gegossen, dieses eingeäschert und dem Tiegelinhalte hinzugefügt. Das Glühen über dem Gebläse bei Luftzutritt wird so lange fortgesetzt, bis das Gewicht constant ist. $Mn_3O_4 : 3Mn = 228,24 : 164,4$.

Zweite Methode. Die Fällung des Mangans durch Natriumcarbonat hat ähnliche Uebelstände wie die Fällung des Zinks durch dieses Reagens (S. 7). Es ist daher zweckmässiger das Mangan aus neutraler Lösung [1]) als Manganoxalat [2]) abzuscheiden und dieses durch Glühen in Manganoxydoxydul überzuführen. Das in der Wärme gefällte Manganoxalat besitzt eine ausgezeichnete krystallinische Beschaffenheit und lässt sich leicht filtriren und auswaschen. Man verfährt genau nach S. 8.

Zur Ueberführung des Mangans in Oxydoxydul ist es

---

[1]) Freie Säure muss durch Abdampfen vollständig entfernt werden.

[2]) Classen. Zeitschrift für analyt. Chem. **16.** 318.

nothwendig das Glühen, nach der Zersetzung des Manganoxalats [1]) schliesslich bei Luftzutritt fortzusetzen, bis das Gewicht constant ist.

Bestimmung des Mangans als Schwefelmangan. Die Fällung wird genau wie die von Zink mit Schwefelammonium ausgeführt. Anstatt mit Ammoniumnitrat kann man die Flüssigkeit auch mit Chlorammonium versetzen und das Schwefelmangan mit Wasser, welchem man etwas Chlorammonium und Schwefelammonium zugesetzt hat, auswaschen. Das wasserhaltige (fleischfarbene) Schwefelmangan besitzt die Eigenschaft die Poren des Filters zu verstopfen und beim Auswaschen trübe durchzulaufen, während das wasserfreie (grüne) Sulfür, welches viel dichter ist, sich gut filtriren und auswaschen lässt. Zur Abscheidung von wasserfreiem Sulfür braucht man die Lösung nur mit etwas Kaliumoxalat zum Kochen zu erhitzen und das Kochen einige Minuten fortzusetzen. Auf Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium zu der heissen Flüssigkeit entsteht dann entweder sofort grünes Sulfür oder ein Gemenge beider Verbindungen; die vollständige Umwandlung erfolgt dann bald beim weiteren Erwärmen im Sandbade [2]).

Das mit Schwefelpulver gemengte Schwefelmangan muss, da es leicht etwas Schwefel zurückhält, über dem Gebläse (im Wasserstoffstrom) geglüht werden. Es ist unbedingt erforderlich, den Niederschlag im Wasserstoffstrome vollständig erkalten zu lassen, indem das warme Schwefelmangan an der Luft sehr leicht oxydirt wird. $MnS : Mn = 86,78 : 54,8$.

Zur Bestimmung des Chlorgehaltes werden 0,5—1 g der Substanz mit einer Auflösung von Silbernitrat gefällt und das Chlorsilber, wie beim Chlorbaryum (S. 6) angegeben, bestimmt.

Der Wassergehalt der Verbindung ergibt sich durch

---

[1]) Sobald das Manganoxalat zersetzt ist, besitzt der Rückstand eine schwarzbraune Farbe.

[2]) Classen, Zeitschrift für analyt. Chem. **16**. 318.

Trocknen einer gewogenen Menge bei 150° C. bis zum constanten Gewicht.

Kobaltchlorür $CoCl_2 + 2H_2O$.

Bestimmung des Kobalts als metallisches Kobalt. Die in einer Platin- oder Porzellanschale[1]) befindliche Auflösung des Salzes (1 g) wird zum Sieden erhitzt und Kalilauge in geringem Ueberschuss hinzugefügt. Man setzt das Erhitzen der Flüssigkeit so lange fort, bis der Niederschlag von Kobaltoxydhydrat eine braunschwarze Farbe besitzt. Nach dem vollständigen Absitzen desselben wird die klare Flüssigkeit durch ein Filter gegossen und der Niederschlag so lange durch Decantation mit heissem Wasser ausgewaschen, bis in dem Filtrat kein Alkali mehr nachweisbar ist. Das getrocknete Kobaltoxyd wird durch Glühen im Wasserstoffstrom (siehe S. 10) in metallisches Kobalt übergeführt. Um dies von den letzten Spuren anhaftenden Alkalis zu befreien, wird es mehrmals im Tiegel mit heissem Wasser ausgewaschen und noch einmal im Wasserstoffstrome geglüht.

Zweite Methode. Das Kobalt kann ebenfalls aus neutraler Lösung als Oxalat gefällt und schliesslich als Metall gewogen werden[2]). Man verfährt genau, wie zur Bestimmung von Zink angegeben (S. 8). Da das Kobaltoxalat beim Glühen gewöhnlich Kohlenstoff enthaltendes Oxyd zurücklässt, so glüht man schliesslich bei Luftzutritt und führt dann das Oxyd, durch Erhitzen im Wasserstoffstrome, in metallisches Kobalt über. Zur Entfernung der letzten Spuren von Alkali ist es zweckmässiger das Oxyd mit heissem Wasser zu extrahiren, da bei gleicher Behandlung des Metalls geringe Mengen desselben in Lösung gehen[3]).

---

[1]) Ein Glasgefäss zur Fällung zu benutzen, ist hier gar nicht statthaft, da sonst grössere Mengen von Kieselsäure und Thonerde in den Niederschlag übergehen.

[2]) Classen. Zeitschrift für analyt. Chemie **18.** 189.

[3]) Classen ibid. **18.** 4. Heft. Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde von Kobalt.

Bestimmung des Kobalts durch Fällung als Kobalt-Kaliumnitrit[1]). Die concentrirte Auflösung des Salzes wird zuerst mit Kalilauge im Ueberschuss, dann mit soviel Essigsäure versetzt, dass der durch Kali entstandene Niederschlag wieder gelöst wird. Zu dieser Flüssigkeit fügt man eine mit Essigsäure angesäuerte, stark concentrirte Auflösung von Kaliumnitrit und lässt dieselbe wenigstens 24 Stunden lang stehen. Das Kobalt-Kaliumnitrit wird mit einer Auflösung von 1 Thl. Kaliumacetat in 9 Thln. Wasser, welcher man etwas Kaliumnitrit hinzugefügt hat, ausgewaschen und der Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure gelöst. In dieser Auflösung fällt man das Kobalt mit Kalilauge und verfährt mit dem Kobaltoxydhydrat genau, wie oben angegeben.

Der Chlorgehalt kann, wie bei Chlorbaryum (S. 6) angegeben, und der Wassergehalt durch Trocknen der Verbindung bei 150° C. bestimmt werden.

Nickelsulfat $NiSO_4 + 7H_2O$.

Zur Bestimmung des Nickels fällt man die heisse Auflösung des Salzes in einer Platin- oder Porzellanschale mit Kali- oder Natronlauge im Ueberschuss, kocht einige Minuten und wäscht das Nickeloxydulhydrat durch Decantation mit siedendem Wasser vollständig aus. Der Niederschlag wird im Platintiegel stark geglüht und das rückständige Nickeloxydul gewogen. Das Nickeloxydul muss auf einen Gehalt an Alkali geprüft, eventuel wiederholt mit heissem Wasser ausgewaschen und nochmals geglüht und gewogen werden. NiO : Ni = 74,56 : 58,6.

Wie das Kobalt, so lässt sich auch das Nickel aus neutraler Lösung (siehe Zink S. 8) als oxalsaures Salz fällen, welches durch Glühen bei Luftzutritt in Nickeloxydul übergeführt wird[2]). Man verfährt, wie zur Bestimmung von Zink angegeben.

---

[1]) Methode zur Trennung des Kobalts von Nickel.

[2]) Classen. Zeitschrift für analyt. Chemie 18. 192.

Die Schwefelsäure wird als Baryumsulfat bestimmt (S. 2).

Durch Trocknen bei 103° C. verliert das Nickelsulfat sechs Moleküle Wasser, während das siebente Molekül erst bei einer Temperatur von 280° C. entweicht.

Eisenvitriol $FeSO_4 + 7H_2O$.

Bestimmung des Eisenoxyduls. Die wässerige Auflösung des lufttrockenen Salzes (circa 1 g) wird zur Ueberführung des Eisenoxyduls in Eisenoxyd mit Salpetersäure versetzt und erwärmt. Hat die Lösung eine rein gelbe Farbe angenommen, so fügt man Ammoniak in einigem Ueberschuss hinzu und lässt den entstandenen rothbraunen Niederschlag von Eisenoxydhydrat absitzen. Derselbe wird durch Decantation mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen, getrocknet und im Platin- oder Porzellantiegel über der einfachen Gaslampe geglüht, nachdem vorher das vom Niederschlage befreite Filter am Platindraht verbrannt wurde. $Fe_2O_3 : 2Fe = 159{,}68 : 111{,}8$.

Die Bestimmung der Schwefelsäure geschieht am Besten in der vom Eisenoxydhydrat abfiltrirten Flüssigkeit. Dieselbe wird mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und in der Siedhitze mit Chlorbaryum gefällt. Das Baryumsulfat wird, wie beim Kupfervitriol (S. 2) näher angegeben, bestimmt.

Um den Wassergehalt des Eisenvitriols zu ermitteln, kann man nicht auf die Art verfahren, dass man eine abgewogene Menge in einem Tiegel bei einer bestimmten Temperatur erhitzt, indem hierbei das Eisenoxydulsalz allmälich in Eisenoxydsalz übergeht. Das Trocknen muss daher beim Ausschluss der Luft geschehen. Zu diesem Ende tarirt man ein kleines Glaskölbchen von schwer schmelzbarem Glase [1]), bringt die Substanz hinein (ungefähr 0,5 g) und bestimmt das Gewicht. Man zieht nun die Röhre des Kölbchens, etwa 2 cm

[1]) Dieses Kölbchen wird leicht durch Anblasen einer kleinen Kugel an ein Glasrohr von schwer schmelzbarem Glase hergestellt.

von der Kugel entfernt, zu einer Spitze aus, indem dieselbe gleichzeitig retortenförmig umgebogen wird und erhitzt dann den Inhalt der Kugel, bis alles Wasser aus dem Halse der Retorte ausgetrieben ist. (Der Eisenvitriol verliert sämmtliches Wasser bei ungefähr 280° C.) Treten keine Wasserdämpfe mehr auf, so wird, während die Kugel noch heiss ist, die Spitze der Röhre zugeschmolzen und der Apparat erkalten gelassen. Nach dem Erkalten bricht man die Spitze ab und wägt nun die Retorte inclusive Spitze wieder zurück[1]).

Natriumphosphat $Na_2HPO_4 + 12H_2O$.

Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat. I. Directe Bestimmung. 0,5 g des krystallisirten, lufttrockenen Salzes werden in ungefähr 50 CC. Wasser gelöst, die Lösung mit ⅓ Vol. Ammoniak und mit ungefähr 10 CC. einer Chlormagnesiumlösung versetzt, welche im Liter 101,5 g krystallisirtes Chlormagnesium, 200 g Chlorammonium und 400 g Ammoniak (von 0,96 spec. Gewicht) enthält[2]). Nach 3—4 Stunden langem Stehen[3]) wird der Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat abfiltrirt[4]) und mit einer Mischung von 1 Thl. Ammoniak von 0,96 spec. Gewicht und 3 Thln. Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von Salpetersäure und Silbernitrat keine Trübung von Chlorsilber gibt. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag in einen Porzellantiegel gebracht, das sorgfältig gereinigte Filter auf dem umgekehrten Tiegeldeckel eingeäschert und der Tiegel zuerst schwach und dann allmälich stärker über der gewöhnlichen Gaslampe geglüht. Ist der Rückstand

---

[1]) Methode zur directen Bestimmung des Wassers siehe Dolomit.

[2]) 1000 CC. dieser Lösung fällen 35,5 g Phosphorsäure.

[3]) Ist die Auflösung der Phosphorsäure verdünnter und in 100 CC. weniger als 0,1 g Phosphorsäure vorhanden, so ist ein längeres Stehen zur vollständigen Ausscheidung des Niederschlages erforderlich.

[4]) Der Niederschlag ist selbst in ammoniakhaltigem Wasser nicht ganz unlöslich, weshalb man, um ein lang andauerndes Auswaschen zu umgehen, sich vortheilhaft einer Saugpumpe zum Filtriren bedient.

nicht rein weiss, so befeuchtet man denselben mit einigen Tropfen Salpetersäure und wiederholt das Glühen. $Mg_2P_2O_7 : 2PO_4 = 221{,}52 : 189{,}6$.

II. Indirecte Bestimmung. Die Lösung von ungefähr 0,2 g Substanz in circa 10 CC. Wasser wird mit dem 4 bis 5fachen Volumen Molybdänlösung[1]) versetzt und die Flüssigkeit zur vollständigen Ausfällung der Phosphorsäure 4 bis 6 Stunden lang bei ungefähr 40° C. digerirt. Nach dem Erkalten wird der gelbe Niederschlag von Ammoniummolybdatphosphat abfiltrirt, mit Molybdänlösung (1 : 3) oder einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von Ammoniumnitrat (20 g Salz in 100 CC. Wasser) ausgewaschen und nun auf dem Filter mit möglichst wenigem warmem Ammoniak (1 Thl. Ammoniak und 3 Thl. Wasser) gelöst. Die ammoniakalische Lösung wird nach und nach mit soviel Chlorwasserstoffsäure versetzt, bis der hierdurch entstehende Niederschlag sich nur allmälich wieder auflöst (die Flüssigkeit also noch alkalisch ist), und nach dem Erkalten mit Chlormagnesiumlösung gefällt. Der hier erhaltene Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat muss, da derselbe leicht etwas Molybdänsäure zurückhalten kann, behufs Verflüchtigung der letzteren schliesslich über dem Gebläse stark geglüht werden.

Bestimmung des Natriums. Zur directen Natriumbestimmung muss die Phosphorsäure vorher abgeschieden werden. Zu diesem Zwecke versetzt man die wässerige Auflösung von circa 0,5 g Substanz mit Bleiessig, so lange noch eine Fällung von Bleiphosphat entsteht. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und im Filtrate das überschüssig hinzugefügte Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt.

---

[1]) Die Molybdänlösung wird durch Auflösen von 150 g Ammoniummolybdat in 1 Liter Wasser erhalten. Diese Auflösung giesst man in 1 Liter reine Salpetersäure von käuflicher Concentration. 100 CC. dieser Lösung entsprechen 0,1 g Phosphorsäure. Die Concentration der Phosphorsäurelösung ist so einzurichten, dass mindestens 0,1—0,2 g in 50—100 CC. Flüssigkeit enthalten sind.

Ueber die Wiedergewinnung der Molybdänsäure aus den Rückständen vergleiche Muck. Zeitschr. für analyt. Chemie 8. 377.

Die von dem erhaltenen Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit enthält nach dem Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure alles Natrium als Chlornatrium. Das Eindampfen kann in einer Porzellanschale vorgenommen werden; der Rückstand wird dann in möglichst wenig Wasser gelöst, die Flüssigkeit in einem Platintiegel auf dem Wasserbade verdunstet und das rückständige Chlornatrium in dem gut verschlossenen Tiegel *schwach* geglüht. Um einen Verlust durch Decrepitiren des Salzes zu vermeiden, ist es nothwendig, dass dasselbe vor dem eigentlichen Glühen längere Zeit (am Besten in einem Luftbade bei etwa 110° C.) getrocknet wird. Da das Chlornatrium in starker Rothglühhitze flüchtig ist, so muss die Temperatur so regulirt werden, dass nur der Boden des Tiegels in schwaches Glühen geräth. $NaCl : Na = 58{,}36 : 22{,}99$.

Wasserbestimmung. Durch Trocknen des Salzes bei 300° C. verliert dasselbe 12 Moleküle Krystallwasser; wird dieser Rückstand schwach geglüht, so geht das Natriumphosphat in Natriumpyrophosphat über.



$$2Na_2HPO_4 = H_2O + Na_4P_2O_7.$$

Trennung des Baryts von Kalk[1]).

Ungefähr 0,5—0,8 g der Carbonate werden in verdünnter Essigsäure gelöst und die Lösung mit neutralem Kaliumchromat in geringem Ueberschuss versetzt. Hierdurch wird nur das Baryum als gelbes Baryumchromat abgeschieden. Hat sich der Niederschlag abgesetzt, so filtrirt man ab und wäscht entweder mit verdünnter Essigsäure oder mit Wasser, welchem man 1/12 Volumen Alkohol hinzufügt, aus. Das Baryumchromat wird nach dem Trocknen schwach geglüht und gewogen. Anstatt zu glühen, kann man das Baryumchromat auch auf einem bei 110° getrockneten Filter abfiltriren, bei derselben Temperatur bis zum constanten Gewicht trocknen und die Gewichtszunahme des Filters bestimmen. $BaCrO_4 : Ba = 253{,}04 : 136{,}8$ oder $BaCrO_4 : BaCO_3 = 253{,}04 : 196{,}65$.

---

[1]) Zur Analyse benutzt man zweckmässig ein Gemisch der beiden Carbonate.

In dem Filtrate wird das Calcium als Carbonat abgeschieden. Zu diesem Ende versetzt man die Flüssigkeit mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, fügt Ammoniumcarbonat in geringem Ueberschuss hinzu und lässt die Flüssigkeit einige Stunden bei mässiger Wärme stehen. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit Ammoniak haltigem Wasser ausgewaschen und durch Glühen im Platintiegel in Calciumoxyd übergeführt (S. 1). $CaO : CaCO_3 = 55{,}86 : 99{,}75$.

Eine andere Trennungsmethode beruht auf der Zersetzbarkeit des Calciumsulfats durch Ammoniumcarbonat. Man verdampft in einer Porzellanschale die chlorwasserstoffsaure Auflösung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (wobei ein Ueberschuss möglichst zu vermeiden ist), verjagt die Schwefelsäure durch stärkeres Erhitzen und versetzt den Rückstand mit einer concentrirten Auflösung von Ammoniumcarbonat, welcher man etwas Ammoniak hinzugefügt hat. Nach 4—6 Stunden ist das Calciumsulfat in Calciumcarbonat übergeführt [1]), während das Baryumsulfat nicht zersetzt wird. Der Niederschlag wird abfiltrirt, zuerst mit verdünnter Ammoniumcarbonatlösung und dann mit Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat keine Schwefelsäure mehr enthält. Behandelt man nun den Niederschlag mit ganz verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so geht das Calciumcarbonat als Chlorcalcium in Auflösung und wird in dieser als Calciumoxalat abgeschieden (S. 1). Das in Chlorwasserstoffsäure unlösliche Baryumsulfat wird als solches gewogen. (Siehe Bestimmung der Schwefelsäure Seite 2.) $BaSO_4 : BaCO_3 = 232{,}62 : 196{,}65$.

Trennung des Strontians von Kalk [2]).

Die Trennung dieser Körper basirt auf dem verschiedenen Verhalten der Nitrate gegen absoluten Alkohol. Man verdampft die salpetersaure Auflösung im Wasserbade zur Trockne,

---

[1]) Die Zersetzung wird durch öfteres Umrühren der Flüssigkeit befördert.

[2]) Hierzu können ebenfalls die beiden Carbonate verwandt werden.

übergiesst den Rückstand mit absolutem Alkohol oder besser mit einem Gemisch aus gleichen Theilen absoluten Alkohol und Aether und rührt die Flüssigkeit mehrfach um. In Auflösung geht Calciumnitrat. Das Strontiumnitrat wird abfiltrirt, mit aetherhaltigem Alkohol ausgewaschen, durch Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure in Strontiumsulfat übergeführt und als solches bestimmt.

Das Calcium wird, nach dem Verjagen des Alkohols und Aethers, als Calciumoxalat abgeschieden.

Trennung des Baryts, Strontians, Kalks und der Magnesia.

Zur Trennung der Magnesia von den alkalischen Erden verdampft man die Lösung zur Trockne, versetzt den Rückstand mit starkem Alkohol und fügt tropfenweise concentrirte Schwefelsäure in geringem Ueberchuss hinzu. Hierdurch werden Baryt, Strontian und Kalk als Sulfate ausgeschieden, während Magnesiumsulfat in Auflösung bleibt. Nachdem der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat, wird derselbe abfiltrirt, zuerst mit absolutem Alkohol, bis das Filtrat keine Reaction auf Schwefelsäure mehr zeigt, dann (zur Entfernung kleiner Mengen mitgefällten Magnesiumsulfats) mit Alkohol von 35 bis 40 Proc., vollkommen ausgewaschen. In der von den unlöslichen Sulfaten abfiltrirten Flüssigkeit wird die Magnesia, nach dem Verjagen des Alkohols und Versetzen mit Ammoniak im Ueberschuss, als Magnesium - Ammoniumphosphat abgeschieden (siehe S. 3).

Zur Trennung der Sulfate der alkalischen Erden benutzt man das verschiedene Verhalten derselben gegen Ammoniumcarbonat: Strontium- und Calciumsulfat werden in Carbonate übergeführt, während Baryumsulfat nicht zersetzt wird (S. 19). Der Niederschlag wird mit einer concentrirten Auflösung von Ammoniumcarbonat, welcher man etwas Ammoniak hinzufügt, übergossen und häufig umgerührt. Nach ungefähr 6stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltrirt, mit verdünnter Ammoniumcarbonatlösung und Wasser ausgewaschen (siehe: Baryt von Kalk S. 19) und dann mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Das in letzterer Säure unlösliche Baryumsulfat

wird nach vollständigem Auswaschen mit heissem Wasser als solches bestimmt (S. 2) und die Nitrate von Calcium und Strontium, wie S. 19 angegeben, getrennt.

Liegt ein Gemenge von Chloriden oder Carbonaten zur Analyse vor, so kann man das Baryum aus essigsaurer Lösung als Baryumchromat (S. 18), im Filtrate Strontium und Calcium als Carbonate (S. 19) und dann das Magnesium als Magnesium-Ammoniumphosphat abscheiden (S. 3).

Bleichromat $PbCrO_4$.

Die vorher bei 100° C. getrocknete, fein gepulverte Substanz (etwa 0,5 g) wird mit starker, rauchender Chlorwasserstoffsäure bis zur vollständigen Zersetzung digerirt und die überschüssige Säure verdampft. Hierdurch wird das Blei in Chlorblei und das Chrom in Chromchlorid übergeführt. Zur vollständigen Abscheidung des ersteren versetzt man die erkaltete Flüssigkeit mit starkem Alkohol und filtrirt das Chlorblei auf einem bei 100° C. getrockneten, gewogenen Filter ab. Nach dem Auswaschen desselben mit Alkohol wird der Niederschlag bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. $PbCl_2 : Pb = 277,14 : 206,4$.

Das Chrom wird in der von Chlorblei abfiltrirten Flüssigkeit als Chromoxydhydrat abgeschieden. Nach dem Verjagen des Alkohols erhitzt man die in einer Platin- (oder Porzellan-) schale befindliche Flüssigkeit [1]) zum Kochen und fügt Ammoniak in geringem Ueberschuss hinzu. Da das Chromoxydhydrat in überschüssigem Ammoniak etwas (mit röthlicher Farbe) löslich ist, so setzt man das Erhitzen so lange fort, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist, wäscht dann denselben durch Decantation mit heissem Wasser vollständig aus und glüht, sammt Filter, in einem Platintiegel bis zum constanten Gewicht. $Cr_2O_3 : 2CrO_4 = 152,68 : 232,48$.

---

[1]) Nach den Versuchen von Souchay kann die Fällung nicht in Glasgefässen ausgeführt werden, indem das Ammoniak letztere stark angreift und stets Bestandtheile des Glases in den Niederschlag übergehen.

Eine andere Methode der Trennung von Blei und Chrom besteht in der Abscheidung des ersteren als Schwefelblei in der chlorwasserstoffsauren Auflösung. Man versetzt die Lösung mit so viel heissem Wasser, dass alles ausgeschiedene Chlorblei gelöst wird, und leitet einen Strom von Schwefelwasserstoffgas in dieselbe [1]). Das Schwefelblei wird abfiltrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen und als solches (auf vorherigen Zusatz von etwas Schwefelpulver), durch schwaches Glühen im Wasserstoffstrome, bestimmt [2]). (Siehe S. 9.) PbS : Pb = 238,38 : 206,4.

In der von Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit wird das Chrom, wie oben angegeben, bestimmt.

Kaliumbichromat $K_2Cr_2O_7$.

Das Salz wird bis zum Schmelzen schwach erhitzt und etwa 0,5 g desselben in Wasser gelöst, Chlorwasserstoffsäure und Alkohol in genügender Menge hinzugefügt und nun so lange erhitzt, bis die Flüssigkeit eine intensiv grüne Farbe angenommen hat. Die Lösung enthält jetzt Chromchlorid und Chlorkalium, aus welcher vorerst das Chrom, wie oben angegeben, durch Ammoniak ausgeschieden wird. Das Filtrat wird in einer Porzellanschale abgedampft, der Rückstand in einen Platintiegel gebracht und nach dem Eindampfen das vorhandene Chlorammonium bei möglichst niedriger Temperatur verflüchtigt. Der Rückstand von Chlorkalium wird in dem gut verschlossenen Tiegel erhitzt, und zwar so, dass nur der Boden des Tiegels schwach rothglühend wird.

---

[1]) Die Fällung von Blei als Schwefelblei in chlorwasserstoffsaurer Lösung gelingt nur dann vollständig, wenn die Flüssigkeit sehr verdünnt ist und das Einleiten von Schwefelwasserstoffgas längere Zeit hindurch fortgesetzt wird.

[2]) Durch starkes Glühen wird Schwefelblei verflüchtigt. Man sorge daher dafür, dass nur der Boden des Tiegels schwach rothglühend wird. Classen, Journ. f. prakt. Chemie. **96** 257.)

Dolomit.

Die Bestandtheile sind: Calcium- und Magnesiumcarbonat, gewöhnlich mit kleinen Mengen von Eisenoxydulcarbonat, Thonerde und Kieselsäure.

Erstes Verfahren. 1—1,5 g der fein gepulverten und bei 100 ° C. getrockneten Substanz werden, zur Bestimmung der Oxyde, in einer kleinen, bedeckten Porzellanschale auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure erwärmt, bis keine Entwicklung von Kohlensäure mehr wahrnehmbar ist, und dann die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdampft. Zur vollständigen Abscheidung etwa vorhandener Kieselsäure und unzersetzter Gangart wird der trockene Rückstand eine Zeit lang auf ungefähr 120 ° C. im Luftbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird derselbe mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, die Schale auf dem Sandbade schwach erwärmt und nun mit Wasser verdünnt. Die ausgeschiedene Kieselsäure wird abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen im Platintiegel stark geglüht und gewogen.

Das Filtrat von Kieselsäure versetzt man zur Oxydation des Eisenoxyduls mit Salpetersäure, erwärmt, versetzt mit Chlorammonium im Ueberschuss[1]) und fügt nun, unter beständigem Umrühren, Ammoniak in geringem Ueberschuss hinzu. Der Niederschlag von Eisenoxyd und Thonerde wird möglichst rasch bei Luftabschluss filtrirt, etwas mit heissem Wasser ausgewaschen, auf dem Filter wieder in verdünnter, warmer Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Fällung mit Ammoniak wiederholt[2]). Gewöhnlich ist der durch Ammoniak entstandene Niederschlag so gering, dass man, durch Glühen desselben im Platintiegel, die Gesammtmenge beider Oxyde

---

[1]) Der Zusatz von Chlorammonium bezweckt nur die Ausscheidung von Magnesiumhydroxyd zu verhindern. (Siehe meine Qualitative Analyse, S. 12.)

[2]) Diese zweimalige Ausfällung ist deshalb erforderlich, weil der erste Niederschlag stets kleine Mengen von Kalk und Magnesia enthält.

bestimmt. Will man beide nebeneinander bestimmen, so verfährt man, wie bei Rotheisenstein angegeben.

In der von Eisenoxyd-Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit fällt man den Kalk durch einen Ueberschuss von Ammoniumoxalat. Das Calciumoxalat wird entweder in Calciumcarbonat oder Calciumoxyd übergeführt. (Siehe S. 1.) Da dem Calciumoxalat stets etwas Magnesiumoxalat beigemengt ist, so muss man bei genauen Analysen den abfiltrirten Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure lösen und die Fällung wiederholen. Zu diesem Zwecke versetzt man die Auflösung mit Ammoniak in geringem Ueberschuss und fügt noch etwas Ammoniumoxalat hinzu. Die beiden Filtrate [1]) werden vereinigt, wenn nöthig, durch Abdampfen concentrirt und die Magnesia in der kalten Flüssigkeit auf Zusatz von Phosphorsalz als Magnesium-Ammoniumphosphat abgeschieden. Die weitere Behandlung dieses Niederschlages ist S. 3 angegeben.

Zweites Verfahren. Die Bestimmung der Oxyde lässt sich rascher und einfacher nach folgendem, von mir vorgeschlagenen, Verfahren [2]) ausführen. Zur Abscheidung der Kieselsäure verfährt man, wie vorhin angegeben, filtrirt die Kieselsäure ab und verdampft das Filtrat zur Trockne. Den Rückstand übergiesst man, zur Oxydation des Eisens, mit 5 bis 10 CC. Bromwasser, fügt die 3—4fache Menge der angewandten Substanz an neutralem Kaliumoxalat (1 Theil Kaliumoxalat in 3 Theilen Wasser) hinzu und digerirt kurze Zeit im Wasserbade. Ist das rückständige Calciumoxalat nicht rein weiss, so setzt man 1—2 CC. verdünnte Essigsäure hinzu und setzt das Digeriren in der bedeckten Schale so lange fort, bis das Eisenoxyd in lösliches Kalium-Eisenoxydoxalat übergeführt ist. Das Calciumoxalat wird abfiltrirt, mit heissem

---

[1]) In dem Filtrate von Calciumoxalat scheidet sich zuweilen, nach längerem Stehen, krystallinisches Magnesiumoxalat aus. Ist dies der Fall, so säuert man die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure an, erwärmt bis zur Lösung, versetzt dann mit Ammoniak und fällt die Magnesia wie oben angegeben.

[2]) Zeitschrift für analytische Chemie 18. Heft 4.

Wasser, welchem man etwas Ammoniumoxalat zufügt, ausgewaschen und das Filtrat bis auf etwa 25 CC. eingedampft. Erhitzt man nun zum Kochen und fügt wenigstens ein, der zu fällenden Flüssigkeit gleiches Volumen concentrirte Essigsäure hinzu, so wird das Magnesium als oxalsaures Salz abgeschieden, welches, wie S. 5 angegeben, ausgewaschen und in Magnesiumoxyd übergeführt wird. In der von Magnesiumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit werden Eisenoxyd und Thonerde auf Zusatz von Ammoniak gefällt.

Die Kohlensäure des Dolomits wird nach dem von Kolbe ursprünglich angegebenen, von Fresenius modificirten Verfahren, oder mit Hülfe des von mir angegebenen einfacheren Apparates [1]), aus der Gewichtszunahme einer mit Natronkalk gefüllten Röhre bestimmt [2]).

Der von Fresenius angegebene Apparat (Figur 2) wird aus folgenden Theilen zusammengesetzt.

Der zur Zersetzung der Substanz dienende, 200—300 CC. fassende Kolben *K* ist mit einem zweimal durchbohrten Kautschukstopfen verschliessbar; die eine Durchbohrung enthält die Sicherheitsröhre *a*, die andere die mit einer Kugel versehene Röhre *b*. Die Sicherheitsröhre ist bei *a* abgeschnitten und mittels eines Gummischlauches mit dem Trichter *c* verbindbar, so dass man einerseits mit Hülfe des Quetschhahnes *o* den Zufluss der Säure reguliren kann, andererseits nach Beendigung des Versuchs die Röhre mit der Natronkalkröhre *d* und dem Kalilauge enthaltenden Fläschchen *e* verbinden kann. Die Kugelröhre *b*, welche zur Condensation mitübergehenden Wasserdampfes dient, ist am unteren Ende schräg abgeschnitten. Um die Kohlensäure vollständig von Wasserdampf und Salzsäure zu befreien, bringt man hinter dem Entwicklungskolben drei Uförmig gebogene Röhren, etwa 17 cm lang und 16 mm. weit, an, wovon die erste Röhre *f* nur im unteren umgebogenen Theile, die zweite *g* aber voll-

---

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chemie **15.** 221.

[2]) Die Bestimmung der Kohlensäure aus der Differenz siehe Analyse der Soda.

ständig mit Chlorcalciumstückchen angefüllt ist. Die Röhre *h* dient einzig zur Aufnahme übergegangener Chlorwasserstoffsäure. Dieselbe wird mit kleinen Bimssteinstückchen, welche man vorher mit einer concentrirten Auflösung von Kupfersulfat gekocht und dann im Luftbade bei 250—300° C. getrocknet hat, gefüllt. Mit *h* ist noch die Chlorcalcium enthaltende Röhre *i* verbunden. Zur Absorption der Kohlensäure sind mit letzterem Rohre die beiden 11 cm langen und 12 mm weiten Röhrchen *k* und *l* verbunden, welche zu 5/6 mit grobkörnigem Natronkalk und an den äusseren Enden mit Chlorcalciumstückchen angefüllt sind. Damit das Gewicht dieser Röhrchen nicht durch von aussen eindringende Kohlensäure oder Wasserdampf verändert wird, befindet sich damit verbunden noch das Röhrchen *m*, von denselben Dimensionen, wie die beiden Absorptionsröhrchen, dessen innerer, dem Apparate zugewandter Schenkel Chlorcalcium, und dessen äusserer Schenkel Natronkalk enthält. Um den Gang der Zersetzung besser beurtheilen zu können, kann man noch das Röhrchen *n* anbringen, dessen beide Schenkel durch etwas Wasser abgeschlossen sind.

Bezüglich des zu verwendenden Chlorcalciums ist zu berücksichtigen, dass dieses ebenfalls Kohlensäure absorbiren kann, was man vorher zu prüfen hat.

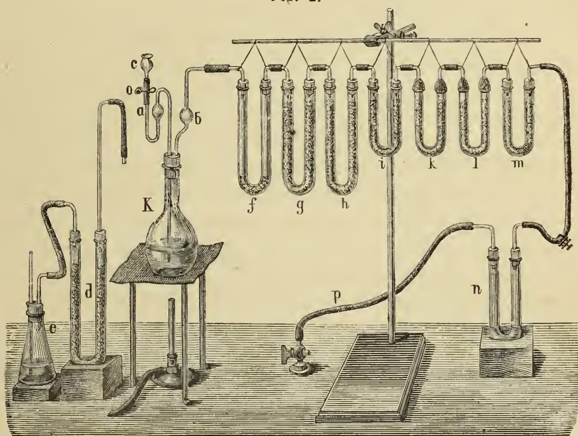
Sind die beiden Absorptionsröhren *k* und *l* gewogen [1]), und enthält der Entwicklungskolben die abgewogene Menge Substanz (2—3 g), so überzeugt man sich zuerst, ob der ganze Apparat dicht ist. Es werden alle Theile miteinander verbunden, der Quetschhahn *o* geschlossen und nun mit Hülfe eines Aspirators oder einer Wasserluftpumpe durch Saugen an dem Schlauchende *p* die Luft in dem Apparat verdünnt. Bei vollkommenem Schliessen aller Theile dauert das Durchstreichen von Luft durch *n* nur kurze Zeit. Man öffnet jetzt den Quetschhahn *o*, giesst etwas Wasser in den Kolben, schliesst den Quetschhahn wieder, füllt dann die obere Trichter-

---

1) Damit diese während des Abwiegens durch Aufnahme von Wasser etc. ihr Gewicht nicht verändern, werden dieselben mit kleinen abgerundeten Glasstäbchen geschlossen.

röhre mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure (1,12 spec. Gew.) und lässt durch theilweises Oeffnen des Quetschhahnes nach und nach die Säure in den Kolben einfliessen. Ist keine Einwirkung der Säure auf die Substanz mehr wahrzunehmen, so nimmt man den Trichter *c* ab, verbindet die Trichterröhre *a* mit der Röhre *d* und dem Kölbchen *e* und saugt einen langsamen Luftstrom durch den Apparat, indess man den Inhalt des Entwicklungskolbens zum schwachen Sieden bringt. Durch den Luftstrom wird alle Kohlensäure in die Absorptionsröhren

Fig. 2.



übergeführt, während das Erhitzen der Flüssigkeit das Austreiben der in derselben absorbirten Kohlensäure bezweckt. Nach dem vollständigen Erkalten werden die Röhren *k* und *l* zurückgewogen, und es drückt die Gewichtszunahme derselben die Menge vorhandener Kohlensäure aus.

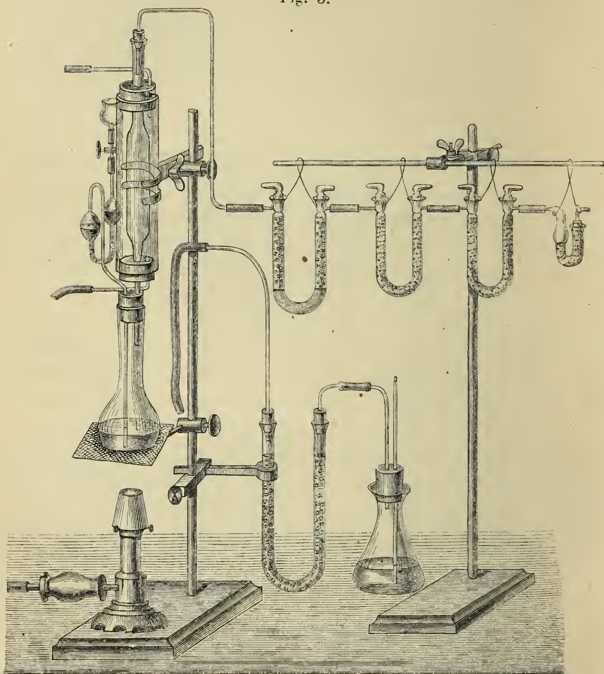
Die Einrichtung des von mir construirten Apparates [1]) ist aus Figur 3 ersichtlich.

---

[1]) Der Apparat kann durch C. Gerhardt (Lager chem. Utensilien) in Bonn bezogen werden.

Zur Condensation von Wasserdampf und Chlorwasserstoffsäure wende ich ein Rohr von 2,5—3 cm Durchmesser an, an dessen oberem Ende eine Röhre von 1,5 cm und an dessen unterem Ende eine solche von 6—7 mm Durchmesser ange-

Fig. 3.



schmolzen ist. Diese Röhre wird von einer etwas weiteren Glasröhre (etwa 23 cm Höhe und 4,5 cm Weite) umgeben. Bewirkt man die Abkühlung der innern Röhre auf die bekannte Art, so kann man stundenlang die in dem Zersetzungskölbchen befindliche verdünnte Chlorwasserstoffsäure kochen, ohne dass

eine Spur der letzteren an dem oberen Ende der Condensationsröhre nachgewiesen werden kann. Zum Trocknen der Kohlensäure genügt eine einzige, mit Glasperlen gefüllte Röhre [1]), in welche man so viel concentrirte Schwefelsäure gibt, dass dieselbe den Gang der Gasentwicklung zu beobachten gestattet. Eine solche Röhre kann zu einer ganzen Reihe von Versuchen dienen, ohne dass ein Erneuern der Säure erforderlich wäre. Die Kohlensäure wird vom Natronkalk aufgenommen. Zum Schutze der beiden mit Natronkalk gefüllten Röhren dürfte eine kleine mit Kalistückchen gefüllte Röhre dienen, obwohl nach meinen Erfahrungen dieselbe entbehrt werden kann.

Verliert der bei 100° C. getrocknete Dolomit beim stärkeren Erhitzen noch Wasser, so kann dies nicht etwa auf die Art bestimmt werden, dass man eine gewogene Menge desselben schwach glüht und den Wassergehalt aus der Differenz bestimmt; es würde dann neben dem Wasser noch Kohlensäure ausgetrieben und ferner vorhandenes Eisenoxydul in Oxyd übergeführt werden. In diesem Falle wird das Wasser durch directe Wägung desselben bestimmt. Zum Erhitzen der Substanz benutzt man eine an dem einen Ende zugeschmolzene Röhre von schwer schmelzbarem Glase, welche eine Länge von etwa 30 cm und eine Weite von 12 mm besitzt. Diese Röhre füllt man bis zu $^1/_3$ mit vorher schwach geglühtem Bleicarbonat, bringt dann eine Mischung von Bleicarbonat und Dolomit oder Kalkspath in dieselbe, füllt das vordere Ende mit reinem Bleicarbonat und schliesst locker mit ausgeglühtem

---

[1]) W. Borchers, welcher obigen Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure in natürlichen Mineralwässern in Vorschlag brachte (Journ. für pract. Chem. **17.** 353), hat, um das öftere Füllen der Natronkalkröhren zu umgehen, die eine mit Natronkalk gefüllte Röhre durch einen Geissler'schen Kaliapparat ersetzt, dessen Neufüllung wohl doch viel umständlicher ist, als die der Natronkalkröhre, abgesehen davon, dass Kalilauge die mit Luft gemengte Kohlensäure viel unvollständiger aufnimmt, als Natronkalk. Borchers gibt ferner als Modification meines Apparates eine Einrichtung zum Einfliessenlassen der Säure an, welche das Abnehmen des Trichters gestattet, eine Einrichtung, welche der Apparat aber enthielt, nur mit dem Unterschiede, dass Borchers einen Quetschhahn und ich einen Glashahn hierzu benutze.

Asbest. Nachdem man durch Klopfen der Röhre auf einen Tisch einen Canal gebildet hat, wird dieselbe mit einem trockenen, durchbohrten Kautschuk- oder Korkpfropfen geschlossen und mit einer mit Chlorcalcium angefüllten, vorher gewogenen Röhre verbunden. Man legt das Rohr in einen Verbrennungsofen, erhitzt zuerst den vorderen mit Bleicarbonat gefüllten Theil und setzt das Erhitzen allmälich der ganzen Länge nach fort.

Sollte sich noch etwas Wasser in dem ausserhalb des Verbrennungsofens liegenden Theil der Röhre condensiren, so wird dieses durch schwaches Erhitzen mittels einer kleinen Gaslampe in das Chlorcalciumrohr hinübergetrieben. Nach der Zersetzung wägt man das Chlorcalciumrohr zurück.

Alaun.

Bestandtheile: Thonerde, Kali, Ammoniak, Schwefelsäure, Wasser.

Bestimmung der Thonerde und des Kali's. Es werden etwa 1,5 g des Salzes in einer Platin- oder Porzellanschale in Wasser unter Erwärmen gelöst, Chlorammonium und dann Ammoniak hinzugefügt, so dass letzteres in geringem Ueberschusse vorhanden ist. Man erhitzt die Flüssigkeit so lange, bis sie nur noch schwach nach Ammoniak riecht, lässt den Niederschlag von Thonerdehydrat absitzen, filtrirt und wäscht den Niederschlag durch Decantation mit heissem Wasser aus. Da das Thonerdehydrat vermöge seiner gelatinösen Beschaffenheit sich nur sehr langsam auswäscht, so ist es zweckmässig, sich entweder der Saugpumpe beim Filtriren zu bedienen oder den unvollkommen ausgewaschenen Niederschlag erst zu trocknen und dann das Auswaschen fortzusetzen. Der scharf getrocknete Niederschlag wird in einen Platintiegel gebracht, das Filter für sich eingeäschert und nun in dem gut verschlossenen Tiegel zuerst schwach und allmälich stärker erhitzt. Da bei Gegenwart von Schwefelsäure leicht neben Thonerde auch Thonerdesulfat niederfällt [1]), so muss das

[1]) Aus diesem Grunde kann die Bestimmung der Schwefelsäure nicht in der von Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit geschehen.

Erhitzen des Niederschlages schliesslich noch über der Gebläselampe fortgesetzt werden.

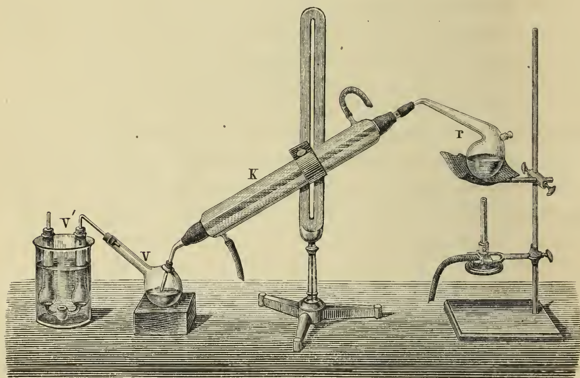
Die von dem Thonerde-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Bestimmung des Kali's als Kaliumsulfat in einer Platin- oder Porzellanschale abgedampft, der Rückstand in einen Platintiegel gebracht und zur Verjagung der Ammoniaksalze schwach geglüht. Der hier bleibende Rückstand ist nicht reines Kaliumsulfat, sondern ein Gemenge dieses Salzes mit Kaliumhydrosulfat. Um letzteres in Kaliumsulfat überzuführen (was durch Glühen desselben nur allmälich geschieht), bringt man in den schwach glühenden Tiegel wiederholt kleine Stückchen von reinem Ammoniumcarbonat und setzt das Glühen in dem bedeckten Tiegel fort. Nimmt das Gewicht des Tiegels nach erneutem Erhitzen mit Ammoniumcarbonat nicht mehr ab, so ist der Rückstand reines Kaliumsulfat.

Die Bestimmung des Ammoniaks geschieht durch Zersetzung des Ammoniumsulfats durch Kali- oder Natronhydrat, und bedient man sich hierzu zweckmässig des Fig. 4 abgebildeten Apparates. Die tubulirte Retorte *r* enthält eine concentrirte Auflösung von Kali- oder Natronhydrat, die beiden Vorlagen *v* und *v'* sind theilweise mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure angefüllt. Das übergehende Ammoniak passirt den Kühler *K*. Da Korksubstanz und Kautschuk leicht etwas Ammoniak aufnehmen, so muss man Sorge tragen, dass letzteres nicht mit diesen Substanzen in Berührung kommt. Ist der Apparat zusammengestellt, so bringt man die in einem kleinen Glasröhrchen befindliche abgewogene Substanz mit dem Röhrchen durch den seitlichen Tubulus in die Retorte und destillirt etwa $^1/_3$ des Inhaltes der Retorte über. Die in den Vorlagen befindliche Flüssigkeit wird, zur Bestimmung des gebildeten Chlorammoniums als Ammoniumplatinchlorid, mit einer concentrirten neutralen Lösung von Platinchlorid im Ueberschuss versetzt und im Wasserbade, bei möglichst niedriger Temperatur, bis fast zur Trockne verdampft. Den kalten Rückstand versetzt man mit Weingeist von 80 Vol. Proc., rührt die Flüssigkeit um und filtrirt, nachdem sich der Niederschlag vollständig abgesetzt hat, das Ammoniumplatinchlorid

auf einem bei 130° C. getrockneten und gewogenen Filter ab. Nach dem Auswaschen mit Alkohol, und zuletzt mit einer Mischung aus gleichen Volumen Alkohol und Aether, trocknet man den Niederschlag bei 130° C. bis zum constanten Gewicht.

Das Trocknen eines Niederschlages auf einem Filter ist, wenn die Menge des Niederschlages nicht gerade sehr gering ist, eine Operation, welche viel Zeit in Anspruch nimmt. Rascher gelangt man zum Ziele, wenn man kein getrocknetes und gewogenes Filter verwendet, sondern den Niederschlag nach dem Trocknen in einen gewogenen Platin- oder Porzellan-

Fig. 4.



tiegel bringt und bei 130° bis zum constanten Gewicht trocknet. Den Rest von Ammoniumplatinchlorid, welcher sich nicht vom Filter entfernen liess, löst man auf demselben in heissem Wasser, lässt die Flüssigkeit in eine gewogene Platinschale ablaufen, verdampft im Wasserbade und trocknet den Rückstand ebenfalls bei 130°.

Ist die Menge des Niederschlages gering, so kann man das Ammoniumplatinchlorid durch Glühen im Porzellantiegel in metallisches Platin überführen und hieraus den Ammoniumgehalt berechnen.

Um bei dieser Bestimmung keinen Verlust zu erleiden, ist es nothwendig, den Niederschlag zuerst ganz schwach und dann allmälich stärker zu erhitzen.

Statt das Chlorammonium in die Platinverbindung überzuführen, kann man auch das Gewicht der ersteren Verbindung bestimmen. In diesem Falle wird die in den Vorlagen befindliche Flüssigkeit in einer gewogenen Platinschale im Wasserbade zur Trockne gebracht und der Rückstand im Luftbade bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. Diese Methode liefert indess wenig genaue Resultate, da hierbei stets etwas Chlorammonium verflüchtigt wird.

Das Ammoniak lässt sich endlich noch auf die Art ermitteln, dass man dasselbe in einem abgemessenen Quantum einer Säure (Chlorwasserstoff-, Schwefel- oder Oxalsäure) von bekannter Stärke auffängt und den nicht neutralisirten Theil der Säure mit einer titrirten Alkalilösung zurücktitrirt. Das Nähere dieses Verfahrens siehe unter: Analyse des Guanos.

Enthält der Alaun, was seltener der Fall ist, Eisenoxyd, so wird dies am Besten in einer grösseren Menge (5—10 g) auf Zusatz von Kalilauge gefällt und dann maassanalytisch bestimmt (siehe Spatheisenstein). Das gefundene Eisenoxyd muss dann von dem Thonerde-Niederschlage in Abzug gebracht werden.

Die Schwefelsäure wird in einer besonderen Portion wie gewöhnlich, als Baryumsulfat bestimmt (S. 2).

Was die Bestimmung des Wassers im Alaun anbelangt, so kann diese nicht aus dem Gewichtsverlust der geglühten Substanz geschehen, indem neben Wasser auch Schwefelsäure und bei Gegenwart von Ammoniak dieses ebenfalls verflüchtigt wird. Ist der Alaun frei von Ammoniak, so kann die Wasserbestimmung nach der bei Dolomit (S. 29) angegebenen Methode ausgeführt werden. Diese Methode ist bei Gegenwart von Ammoniak nicht anwendbar, indem letzteres beim Glühen mit Bleicarbonat ausgetrieben und ebenfalls von Chlorcalcium aufgenommen wird. In diesem Falle verbindet man die mit Bleicarbonat und Alaun beschickte Röhre mit zwei Uförmigen Röhren, welche mit concentrirter Schwefelsäure

befeuchtete Bimssteinstückchen enthalten. Durch die Gewichtszunahme der vorher gewogenen Röhrchen constatirt man die Menge von Wasser plus Ammoniak, von welcher die direct gefundene Menge des letzteren abzuziehen ist.

Schwerspath.

Bestandtheile: Baryumsulfat, häufig mit kleinen Mengen Strontiumsulfat.

Die sehr fein zerriebene und bei 100° C. getrocknete Substanz (1 g) wird in einem Platintiegel mit dem 4—5fachen Gewicht Natriumcarbonat[1]) innig gemengt und über der Gebläselampe geschmolzen. Man setzt das Erhitzen so lange fort, bis die Masse ruhig fliesst und giesst nun den flüssigen Inhalt in eine bereit stehende Platinschale. Ist letztere hinreichend geräumig, so bringt man, nach dem Erkalten, den Tiegel in dieselbe, übergiesst mit Wasser und digerirt nun so lange im Wasserbade, bis man mit einem Glasstabe keine harten Stückchen mehr wahrnehmen kann. Will man den flüssigen Inhalt nicht ausgiessen[2]), so lässt man den Tiegel erkalten und bringt ihn dann in eine grössere Porzellanschale, in welcher man das Erwärmen mit Wasser vornimmt, welches Verfahren aber längere Zeit in Anspruch nimmt. Die wässerige Auflösung enthält neben unzersetztem Natriumcarbonat sämmtliche Schwefelsäure als Natriumsulfat. Der weisse Rückstand besteht aus Baryum- und Strontiumcarbonat. Nachdem

---

[1]) Dieses stellt man durch schwaches Erhitzen des Natriumhydrocarbonats (doppeltkohlensaures Natron) dar, welches chemisch rein im Handel vorkommt. Hat man kein Gebläse zur Verfügung, so bedient man sich zur Aufschliessung des leichter schmelzbaren Gemisches von 5 Thln. Natriumcarbonat mit 7 Thln. Kaliumcarbonat.

[2]) Stöckmann (Zeitschrift für analyt. Chem. **15.** 283) schlägt vor, den Tiegel erkalten zu lassen und dann wieder so lange zu erhitzen, bis der Rand des Kuchens anfängt zu schmelzen. Man lässt dann wieder erkalten und füllt nun so viel Wasser in den Tiegel, dass der Inhalt bedeckt ist. Erwärmt man nun mittels einer kleinen Flamme, so löst der Kuchen sich sofort los.

man den Tiegel vom anhängenden Niederschlag gereinigt und mit Wasser ausgespült hat, wird der Niederschlag abfiltrirt und so lange ausgewaschen, bis ein Tropfen des Filtrats keine Reaction auf Schwefelsäure mehr zeigt. Das Gewicht des im Platintiegel schwach geglühten Niederschlages bezeichnet die Summe von Baryum- und Strontiumcarbonat. Zur Bestimmung des Strontiumgehaltes in demselben löst man in verdünnter Essigsäure, fällt das Baryum als Chromat (S. 18) und im Filtrate das Strontium als Carbonat (S. 19). Das Strontiumcarbonat wird, nach Einäscherung des Filters, auf Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure im Platintiegel bis zur Verjagung der überschüssigen Schwefelsäure erhitzt und das rückständige Strontiumsulfat schwach geglüht und gewogen.

Das gefundene Strontiumsulfat wird auf Strontiumcarbonat berechnet und von der oben erhaltenen Summe der beiden Carbonate in Abzug gebracht.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure in dem wässerigen Auszuge der geschmolzenen Masse versetzt man die Flüssigkeit vorsichtig (im bedeckten Becherglase) mit Chlorwasserstoffsäure, so lange noch ein Aufbrausen eintritt, erwärmt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, und fällt mit Chlorbaryum (S. 2).

Enthält der Schwerspath Kieselsäure, so befindet sich diese neben dem Natriumsulfat in der wässerigen Auflösung der Schmelze und muss dann vor der Bestimmung der Schwefelsäure abgeschieden werden. In diesem Falle wird die mit Chlorwasserstoffsäure versetzte und erwärmte Flüssigkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand einige Zeit auf etwa 120° C. erhitzt, nach dem Erkalten mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet und dann in Wasser gelöst. (Siehe Dolomit S. 23). Die von Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Bestimmung der Schwefelsäure benutzt, die Menge der ersteren durch starkes Glühen im Platintiegel bestimmt.

Ist in dem Schwerspath neben Strontiumsulfat auch Calciumsulfat enthalten, so kann man die drei Sulfate nach S. 20 durch Behandeln mit Ammoniumcarbonat trennen.

Trennung des Kali's von Natron [1]).

Die Trennung der beiden Alkalien beruht auf der Fällbarkeit des Kaliums als Kaliumplatinchlorid, während die entsprechende Natriumdoppelverbindung in Auflösung bleibt. Die bei 100° C. vorher getrockneten Chloride (etwa 0,3—0,5 g) werden in einer Porzellanschale in möglichst wenigem Wasser gelöst, mit einer concentrirten, neutralen Auflösung von Platinchlorid versetzt [2]) und im Wasserbade bei möglichst niedriger Temperatur bis fast zur Trockne verdampft. Den kalten Rückstand übergiesst man mit Alkohol von 80 Vol. Proc., rührt um und behandelt das Kaliumplatinchlorid genau wie die Ammoniumverbindung. (Siehe S. 32.) Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit muss stets auf einen Gehalt an gelöstem Kaliumplatinchlorid geprüft werden. Man verdampft dieselbe nochmals auf Zusatz von etwas Platinchlorid im Wasserbade (bei möglichst niedriger Temperatur) bis fast zur Trockne und behandelt den Rückstand wiederum mit Alkohol. Die gefundene Menge von Kaliumplatinchlorid berechnet man auf Chlorkalium. ($K_2PtCl_6 : 2KCl = 487 : 148,82$.) Der Gehalt an Chlornatrium ergibt sich dann aus der Differenz der angewandten Chloralkalien.

Statt das Chlorkalium als Platindoppelverbindung abzuscheiden, kann man auch, zur Bestimmung der beiden Chloride, den Chlorgehalt einer abgewogenen Menge der Substanz bestimmen [3]) und hieraus den Gehalt an Chlorkalium und Chlor-

---

[1]) Zur Analyse benutzt man ein Gemisch aus gleichen Theilen Chlorkalium und Chlornatrium.

[2]) Man muss so viel Platinchlorid hinzufügen, dass nicht allein das Kaliumplatinchlorid ausgeschieden, sondern auch alles Chlornatrium in Natriumplatinchlorid übergeführt wird, weil sonst dem Kaliumplatinchlorid stets Chlornatrium beigemengt ist, welches sich durch Auswaschen mit Alkohol nicht entfernen lässt.

[3]) Diese indirecte Bestimmung von Kali neben Natron ist von allgemeiner Anwendbarkeit und ist es hierbei gleichgültig, in welchem Mengenverhältniss sich Chlorkalium neben Chlornatrium befinden. Richtige Resultate werden indess nur dann erhalten, wenn die Chloralkalien absolut rein vorliegen.

natrium berechnen. Zur Bestimmung des Chlors wird die wässerige Auflösung mit Silbernitrat gefällt und das erhaltene Chlorsilber gewogen. (Siehe Chlorbaryum S. 6.)

Bezeichnet S die Summe von Chlorkalium und Chlornatrium,
C die gefundene Chlormenge,
x die unbekannte Menge von Chlorkalium,
y die unbekannte Menge von Chlornatrium,
so ist $x + y = S$ (1).

Das Molekulargewicht des Chlorkaliums beträgt 74,41; dasselbe enthält also in 1 Gewichtstheil $\frac{35,37}{74,41} = 0,47534$ Chlor; das Molekulargewicht des Chlornatriums ist 58,36; der Chlorgehalt desselben ist $\frac{35,37}{58,36} = 0,60666$.

Demnach ist: $0,47534 . x + 0,60666 . y = C$ (2).

Aus den beiden Gleichungen ergibt sich:

$$x = \frac{0,60666\ S - C}{0,13132}$$

$$y = S - x.$$

Anstatt das Chlor gewichtsanalytisch, als Chlorsilber zu bestimmen, kann dasselbe viel rascher und ebenso genau auch maassanalytisch bestimmt werden.

Diese Art der Bestimmung beruht auf dem Verhalten einer Silbernitratlösung von bekannter Stärke gegen die Lösung eines Chloralkalimetalls, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chromsäure. Fügt man nämlich zu der Lösung eines Chloralkalimetalls, welche man mit Kaliumchromat versetzt hat, Silbernitratlösung, so wird zuerst alles Chlor als Chlorsilber gefällt, wonach erst das Silber auf die Chromsäure des Chromats, unter Bildung von Silberchromat, einwirkt. Das Auftreten dieses letzteren Körpers, welcher durch eine intensiv blutrothe Farbe ausgezeichnet ist, dient als Erkennung der Endreaction.

Zur Ausführung der Chlorbestimmung nach dieser Methode lässt man aus der Bürette von der Silbernitratlösung so lange zu der wässerigen, mit einigen Tropfen Kaliumchromat

versetzten, Lösung des Chlormetalls, unter beständigem Umrühren der Flüssigkeit, hinzufliessen, bis der weisse Niederschlag von Chlorsilber durch das auftretende Silberchromat deutlich röthlich gefärbt ist[1]). Der Gehalt an Chlor ergibt sich aus der verbrauchten Anzahl CC. Silbernitratlösung.

Man bedarf hierzu:

1) einer neutralen Auflösung von Silbernitrat. Man macht die Lösung $^1/_{10}$ normal, d. h. man löst 10,7669 g metallisches Silber oder 16,955 g Silbernitrat und verdünnt bis zu 1 Liter. Enthalten 1000 CC. dieser Lösung genau 10,7669 g Silber, so entsprechen dieselben 3,537 Chlor, 3,637 Chlorwasserstoffsäure oder 5,836 Chlornatrium etc. Um sich aber von dem richtigen Gehalt (Titer) der Lösung näher zu überzeugen, bereitet man sich

2) eine Auflösung von Chlornatrium, welche man durch Lösen von 5,836 g chemisch reinem und trockenem Kochsalz in 1 Liter Wasser erhält.

Zur Titerstellung der Silbernitratlösung lässt man etwa 10 CC. der Kochsalzlösung aus der Bürette ausfliessen, versetzt mit einigen Tropfen Kaliumchromat, und fügt, unter Umrühren, aus der Bürette von der Silbernitratlösung hinzu, bis die Endreaction eintritt. Ist die Silbernitratlösung $^1/_{10}$ normal, so müssen die 10 CC. Chlornatriumlösung genau 10 CC. Silberlösung entsprechen.

Gemisch von Chlorkalium, Chlornatrium und Magnesiumsulfat.

Die nachfolgende, von mir herrührende[2]) Methode zur Trennung der Magnesia von den Alkalien basirt auf Fällbarkeit der ersteren als Magnesiumoxalat (S. 4). Es ist hierbei gleichgültig, ob Magnesia oder Alkalien als Chloride, Sulfate oder Nitrate vorhanden sind.

---

[1]) Da das Silberchromat in Säuren löslich ist, so muss sowohl die zu fällende Flüssigkeit als auch die Silbernitratlösung vollkommen neutral sein.

[2]) Zeitschrift für analyt. Chemie **18.** Heft 4.

Man löst etwa 0,5 g des Gemisches in Wasser, verdünnt die Flüssigkeit auf etwa 50 CC., versetzt zur Ueberführung des Magnesiums in Magnesium-Ammoniumoxalat, mit einer in der Kälte gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat [1]), erhitzt zum Kochen und fällt auf Zusatz von concentrirter Essigsäure. Zu der etwas erkalteten Flüssigkeit fügt man noch ein Drittel Volumen Alkohol und lässt dann etwa 6 Stunden in der Wärme stehen. Das Magnesiumoxalat wird abfiltrirt, mit einem Gemisch aus gleichen Volumen concentrirter Essigsäure Alkohol und Wasser ausgewaschen und in Magnesiumoxyd übergeführt (S. 5).

Zur Bestimmung der Alkalien werden dieselben am besten in Sulfate umgewandelt. Man verdampft das Filtrat in einer Platinschale zur Trockne, entfernt die Ammoniumsalze durch schwaches Glühen des Rückstandes, befeuchtet mit verdünnter Schwefelsäure und glüht den Rückstand. Zur Zersetzung der Hydrosulfate wird das Glühen auf Zusatz von Ammoniumcarbonat wiederholt. (Siehe Bestimmung des Kaliums im Alaun S. 30.) Hat man das Gewicht der beiden Sulfate bestimmt, so löst man den Rückstand in wenig Wasser, fügt einige Tropfen verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu und fällt das Kalium auf Zusatz von Platinchlorid als Kaliumplatinchlorid (S. 35). Berechnet man aus der Menge von Kaliumdoppelsalz diejenige von Kaliumsulfat und zieht dieses von der Summe der gewogenen Sulfate ab, so ergibt sich das Natriumsulfat aus der Differenz. $K_2PtCl_6 : K_2SO_4 = 487 : 173{,}9$.

Zur Bestimmung von Kali neben Natron kann man, anstatt ersteres mit Platinchlorid zu fällen, auch die in den Sulfaten enthaltene Schwefelsäure (nach S. 2) bestimmen und hieraus die Menge von Kalium- und Natriumsulfat berechnen.

---

[1]) Würde man eine stark concentrirte Lösung des Gemisches mit einer in der Wärme gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat versetzen, so würde auf nachherigen Zusatz von Essigsäure mit dem Magnesiumoxalat eine Doppelverbindung von Magnesium-Kaliumoxalat gefällt werden, welche sich durch nachheriges Auswaschen nicht (unter Abscheidung des Magnesiumsalzes) zersetzt.

Bezeichnet x die gesuchte Menge Natrium- und y die gesuchte Menge Kaliumsulfat, S das Gewicht der beiden Sulfate, und s die gefundene Menge Schwefelsäure (SO_3), so ist:

$$x = \frac{s - (S - 0{,}45919)}{0{,}10419}$$

$$y = S - x.$$

Diese indirecte Bestimmungsmethode setzt indess voraus, dass das Natriumsulfat dem Kaliumsalz gegenüber in vorwiegender Menge vorhanden ist. Ist das Kaliumsulfat vorwiegend, oder kommt die Menge von Kaliumsulfat der des Natriumsulfats fast gleich, so sind die Resultate ungenau [1]).

Eine andere Trennungsmethode der Magnesia von den Alkalien beruht auf Fällbarkeit der Magnesia als Magnesium-Ammoniumphosphat. Man versetzt die Auflösung des Gemisches mit Chlorammonium und Ammoniak und fügt Ammoniumphosphat in geringem Ueberschuss hinzu. Der entstandene Niederschlag wird genau nach S. 3 behandelt. In dem erhaltenen Filtrate entfernt man vorerst das Ammoniak durch theilweises Verdampfen und versetzt, zur Fällung der Phosphorsäure, mit Bleiessig, so lange noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt das Bleiphosphat (mit Chlorblei) ab, wäscht vollkommen aus und fällt nun im Filtrate das überschüssig zugefügte Blei entweder auf Zusatz von Ammoniak und Ammoniumcarbonat oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas. Zur Bestimmung der Alkalien verdampft man das Filtrat zur Trockne, entfernt die Ammoniumsalze durch schwaches Glühen und bestimmt das Gewicht der Chloralkalien.

Gemisch von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlorbaryum, Chlorstrontium und Chlormagnesium.

Alleinige Bestimmung von Kalium. Um in solchen Gemengen (so z. B. in Stassfurter Salzen) das vorhandene Kalium zu bestimmen, scheidet man dasselbe vorerst als Kaliumplatinchlorid ab und reinigt dasselbe durch wiederholte

---

[1]) Kretschy. Zeitschrift für analyt. Chem. **15.** 56.

Decantation mit Alkohol von 80 Vol. Proc. Das rückständige Platinsalz, welches bei Gegenwart der Chloride von Magnesium, Baryum und Strontium, kleine Mengen dieser Verbindungen enthält, wird zur Entfernung derselben wiederholt unter Umrühren mit kleinen Quantitäten kalten Wassers übergossen und werden die wässerigen Lösungen auf Zusatz von Platinchlorid im Wasserbade verdampft. Den erhaltenen Rückstand übergiesst man mit Alkohol von 80 Proc., sammelt die geringe Menge Kalium-Platinchlorid auf ein kleines Filter, wäscht mit Alkohol aus, löst in heissem Wasser und verfährt, wie S. 32 angegeben. Die Hauptmenge des Kalium-Platinchlorids wird ebenfalls nach dem S. 32 beschriebenen Verfahren bestimmt.

Legirung von Kupfer und Zink (Eisen, Nickel, Blei).

Messing.

Man löst die Legirung (etwa 0,2—0,3 g) in einer kleinen, mit einem Uhrglas bedeckten Porzellanschale in verdünnter Salpetersäure, was durch Erwärmen im Wasserbade unterstützt werden kann, und verdampft schliesslich die Lösung zur Trockne. Bei Gegenwart von Blei nimmt man das Eindampfen auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure vor und erhitzt den Rückstand, bis alle Salpetersäure verdrängt ist. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser übergossen, die Flüssigkeit mit dem Glasstabe umgerührt, bis das ausgeschiedene Bleisulfat rein weiss erscheint, und dann ein Drittel Volumen Alkohol hinzugefügt. Der abfiltrirte Niederschlag wird mit verdünntem Alkohol ausgewaschen (bis in dem Filtrat auf Zusatz von Chlorbaryum keine Trübung mehr entsteht), getrocknet und im Porzellantiegel geglüht. Bei der Einäscherung des Filters ist zu berücksichtigen, dass das noch anhaftende Bleisulfat zu Blei reducirt wird; man verfährt daher ähnlich, wie dies bei Chlorsilber (S. 6) angegeben wurde, äschert das Filter auf dem umgelegten Deckel ein, löst das metallische Blei in einigen Tropfen Salpetersäure, verdampft auf Zusatz von wenigen Tropfen Schwefelsäure und erhitzt dann stärker, bis

keine weissen Schwefelsäuredämpfe mehr auftreten. $PbSO_4$: Pb = 302,22 : 206,4.

In der von Bleisulfat abfiltrirten Flüssigkeit wird der Alkohol durch Erwärmen im Wasserbade vollständig verdrängt und das Kupfer von Zink, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, getrennt. Um eine Ausscheidung von Schwefelzink mit dem Schwefelkupfer zu verhüten, fügt man vorher etwa 20 CC. verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzu, erhitzt zum Kochen und setzt das Einleiten von Schwefelwasserstoff bis zum Erkalten der Flüssigkeit fort. Das Schwefelkupfer wird abfiltrirt und zuerst mit Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,05, welche mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt wurde, und dann mit Schwefelwasserstoffwasser, bis zur vollständigen Entfernung der Chlorwasserstoffsäure, ausgewaschen.

Das erhaltene Schwefelkupfer wird im Wasserstoffstrome geglüht und als Cu_2S bestimmt (S. 9).

In der von Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit kann das Zink als Schwefelzink oder als Zinkoxyd (nach vorheriger Abscheidung als Oxalat) bestimmt werden. Zur Ausführung der ersteren Methode entfernt man den grössten Theil der Chlorwasserstoffsäure durch Eindampfen, fügt (zur Oxydation des noch vorhandenen Schwefelwasserstoffs) Bromwasser hinzu, bis die Flüssigkeit vom Ueberschuss desselben gefärbt ist, versetzt mit Ammoniak im Ueberschuss und säuert dann mit Essigsäure an. Aus dieser Flüssigkeit wird das Zink nach S. 9 durch Schwefelwasserstoffgas gefällt.

Zur Abscheidung des Zinks als oxalsaures Salz muss sowohl die Chlorwasserstoff- als Schwefelsäure vollständig entfernt werden. Man verdampft zuerst im Wasserbade und erhitzt dann im Sandbade bis keine weissen Schwefelsäuredämpfe mehr entweichen. Der Rückstand wird nach dem Erkalten in Wasser gelöst und mit dieser Flüssigkeit nach S. 8 verfahren.

Die vorstehende Methode führt rascher zum Ziele als die erstere, da die Filtration des Schwefelzinks zeitraubend ist und viel Aufmerksamkeit erfordert.

Enthält das Messing Eisen, so muss dieses vor der Fällung

des Zinks abgeschieden werden. Man dampft dann die von Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit zur Entfernung von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff theilweise ab, oxydirt mit Bromwasser und fällt das Eisen auf Zusatz von Ammoniak. Der Niederschlag wird filtrirt, ausgewaschen und zur Entfernung des in demselben enthaltenen Zinkoxyds wiederum in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Fällung wiederholt.

Enthält das Messing Nickel, so ist zur Trennung desselben von Zink die bei Neusilber angegebene Methode nicht geeignet, da dieselbe nach den Versuchen von Beilstein [1]) ungenügende Resultate gibt, wenn es sich darum handelt, kleinere Mengen von Nickel von grösseren Mengen von Zink zu trennen. Zur Trennung der beiden Metalle verfährt man folgendermaassen. Man versetzt die Lösung, welche die Metalle als Sulfate oder Nitrate enthalten muss, mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und säuert dann mit reiner Citronensäure an. Die Flüssigkeit wird stark mit kaltem Wasser verdünnt (auf 1 g Substanz etwa 1 Liter Wasser) und dann 5—10 Minuten lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Ein längeres Einleiten ist zu vermeiden, da hierdurch leicht etwas Schwefelnickel mit dem Schwefelzink mitgefällt werden kann. Die Menge von Schwefelwasserstoffgas in der Flüssigkeit ist eine genügende, wenn dieselbe eine halbe Stunde nach dem Einleiten noch deutlich nach Schwefelwasserstoff riecht; event. wird das Durchleiten von Schwefelwasserstoff fortgesetzt, bis der Geruch beim Stehen nicht wieder verschwindet. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte wird das Schwefelzink abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser (welchem man etwas Ammoniumnitrat zufügt) ausgewaschen und als ZnS gewogen (S. 9).

Zur Bestimmung des Nickels im Filtrate concentrirt man dasselbe stark durch Eindampfen und scheidet nun das Nickel entweder als Oxydulhydrat (S. 14) oder als Metall electrolytisch ab (siehe weiter unten).

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft **XI.** 1715.

Bestimmung von Kupfer, Zink, Blei und Nickel auf electrolytischem Wege.

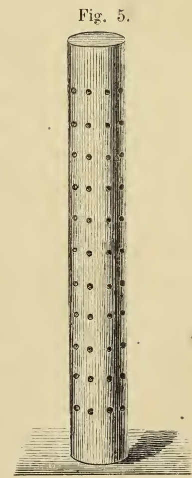
Die Bestandtheile des Messings lassen sich ebenfalls auf electrolytischem Wege quantitativ trennen und bestimmen. Der electrolytische Weg besitzt gegenüber der Bestimmung der Metalle aus ihren Verbindungen verschiedene Vorzüge, welche darin bestehen, dass nach diesem Verfahren die Trennung und Bestimmung der Metalle sehr genau und einfach ist und keine besondere Aufmerksamkeit und Geschicklichkeit erfordert. Zur Ausscheidung der Metalle genügt in der Regel der Strom von zwei Bunsen'schen oder drei Meidinger'schen Elementen, nur in einzelnen Fällen (so z. B. zur Abscheidung grösserer Mengen von Kupfer bei Gegenwart von Eisen und zur Abscheidung des Zinks) sind stärkere Ströme erforderlich. Bei regelmässiger Anwendung dieses Verfahrens empfiehlt es sich, an Stelle der Batterie eine thermoelectrische Säule zu benutzen, welche beliebig lange Zeit einen constanten Strom erzeugt. Von den Apparaten dieser Art hat die Clamond'sche Thermosäule (Fig. 7) [1]) vorzugsweise Anwendung gefunden und sich bewährt. Diese Säule ist aus einer grossen Anzahl von Stäben (aus einer Legirung von Antimon und Zink bestehend) und verzinnten Eisenblechstreifen, welche die Elemente bilden, zusammengesetzt; die Eisenbleche liegen auf den oberen Flächen der Stäbe auf, so dass hierdurch gleichzeitig eine Verbindung des einen Elementes mit dem andern Element hergestellt wird. Sowohl die einzelnen Elemente als die übereinander gelagerten aus Elementen zusammengesetzten Kränze sind durch eine Schicht von Asbest von einander getrennt. Die Pole eines jeden Elementenkranzes endigen in Klemmschrauben. Der Strom wird erzeugt durch Erwärmen mit Leuchtgas, welches aus einem im Innern der Säule befindlichen, mit einer Anzahl von Löchern versehenen Thon- oder Porzellancylinder (Fig. 5, 1/3 nat. Grösse) herausbrennt.

---

[1]) Dieselbe kann durch Mechaniker J. F. Koch in Eisleben bezogen werden.

Dieser Röhrenbrenner ist mit einer Mischung von Asbestpulver und Kaliwasserglas im Innern des Cylinders eingekittet und kann, bei etwaigem Zerspringen, durch einen andern ersetzt werden. Um den Zufluss des Gases constant zu halten und zu starke Erhitzung der Elemente zu verhüten, passirt das Gas zuerst einen kleinen, mit Wasser gefüllten Regulator r (S Fig. 7), dessen Ventil bei steigendem Gasdruck die Zuflussöffnung theilweise schliesst und bei niedrigerem Druck mehr öffnet. Bei längerem Gebrauche der Säule muss das verdunstende Wasser in dem Regulator ersetzt werden. Nach etwa einstündigem Brennen des Gases besitzt die Säule die volle Stromstärke; dieselbe liefert alsdann ungefähr 400—450 CC. Knallgas pro Stunde. An Stelle eines Voltameters kann man sich zur Messung der Stromstärke auch einer Boussole bedienen. Die Boussole bildet ein einfaches Hülfsmittel, eine schadhafte Stelle der Säule, durch Zerspringen eines Elementes, aufzusuchen, um alsdann das schadhafte Element durch Verbindung der beiden nächsten guten Elemente (mit Blechstreifen) auszuschalten.

Fig. 5.



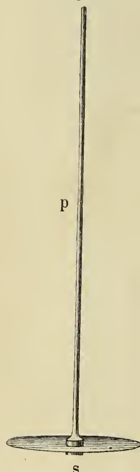
Nach Anwendung der Säule ist eine zu rasche Abkühlung des Röhrenbrenners zu vermeiden; man schliesst daher zuerst die Cylinderöffnung c (Fig. 7) mit dem eisernen Deckel d und dann erst den Gashahn.

Die electrolytische Fällung der Metalle kann in Platin- und in Glasgefässen vorgenommen werden. Dient eine Platinschale als die eine, negative Electrode, so taucht man als positive Electrode ein mässig dickes Platinblech von etwa 4,5 cm Durchmesser (Fig. 6, ½ nat. Grösse) in die Flüssigkeit ein. Das Platinblech ist mit Hülfe eines Platinschräubchens (s) an einem starken Platindraht (p) befestigt.

Die ganze Zusammenstellung der einzelnen Theile ist aus Fig. 7 ersichtlich.

Die Platinschale ruht auf dem Ring eines kleinen Statifs von Messing, *K* und *K'* stehen mit der Thermosäule resp. mit der Batterie in Verbindung.

Fig. 6.



Ist die Fällung beendet, so muss das Metall vor der Gewichtsbestimmung vollkommen ausgewaschen werden. Hierbei darf nun, besonders wenn das Metall aus saurer Lösung abgeschieden wird, der Strom nicht eher unterbrochen werden, bis die Auswaschung beendet ist. Man entfernt daher die Flüssigkeit aus der Schale mit Hülfe eines kleinen Hebers *h* (Fig. 7) und lässt gleichzeitig aus einem Heber von gleichen Dimensionen (*h'*) destillirtes Wasser hinzufliessen, bis an der positiven Electrode keine Gasbläschen mehr auftreten. Man setzt dann den Heber *h'* ausser Thätigkeit, lässt den Inhalt der Schale abfliessen, übergiesst den Rückstand zur Entfernung des Wassers zuerst mit Alkohol, dann mit Aether und trocknet in einem Trockenkasten bei 100° bis zum constanten Gewicht.

Fig. 7.

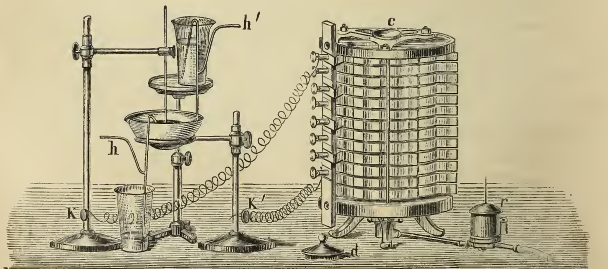
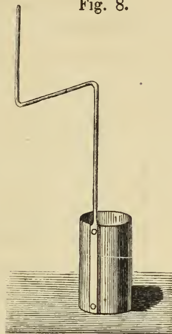
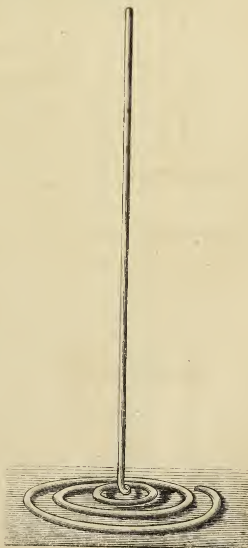


Fig. 8.



Zur electrolytischen Zersetzung von Metalllösungen in Glasgefässen wendet man besonders geformte Platinelectroden an. Nach den Erfahrungen, welche die Mansfeld'sche Hüttendirection im Eislebener Laboratorium gemacht hat[1]), benutzt man, wenn es sich um Ausfällung geringer Mengen von Metall handelt, als negative Electrode das Fig. 8 in $^1/_2$ natürl. Grösse abgebildete, cylinderförmig gebogene Platinblech, und als positive Electrode einen uhrfederartig aufgewundenen Platindraht (Fig. 9, natürl. Grösse).

Fig. 9.



Die Windungen der Spirale sind so weit ausgebogen, dass die äussere Windung den Boden des Glases berührt.

Die Art der Anwendung beider Electroden ergibt sich aus Figur 10.

Die Entfernung der unteren Kante des Platincylinders von den Windungen der Spirale beträgt etwa $0^m,0025$.

Für die electrolytische Abscheidung grösserer Metallmengen gibt man der negativen Electrode eine conusartige (Fig. 11, $^1/_3$ nat. Grösse), und der positiven Electrode die Fig. 12 ($^1/_2$ nat. Grösse) dargestellte Form.

---

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie **8**, 28; **11**, 6.

Die positive Electrode wird so tief eingetaucht, dass die an dem Platinkranze befestigten drei Platinstifte den Boden

Fig. 10.

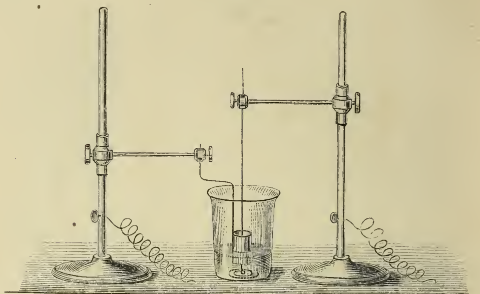


Fig. 12.

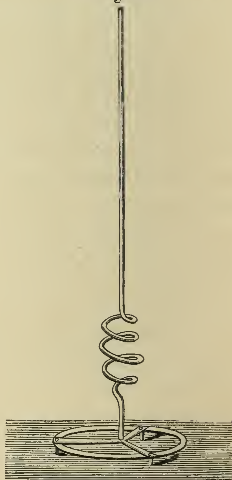
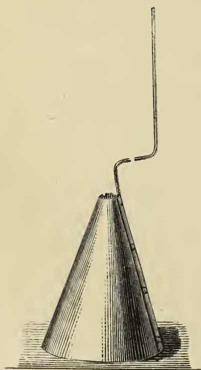


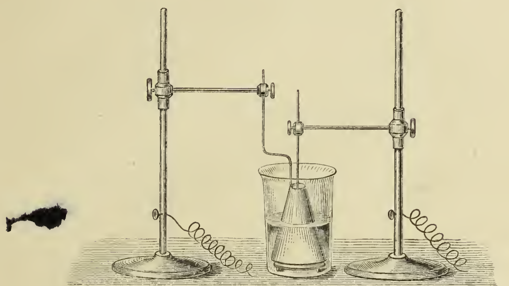
Fig. 11.



des Glases berühren. Die weitere Anordnung ist aus Fig. 13 ersichtlich.

Der Abstand des Platinmantels von der Spirale beträgt $0^m,005$ bis $0^m,01$.

Fig. 13.



Mit Ausnahme von Blei und Mangan werden Kupfer, Zink, Cadmium, Nickel und Kobalt an der negativen Electrode ausgeschieden; Blei und Mangan scheiden sich, bei Gegenwart von freier Schwefel- oder Salpetersäure, als Superoxydhydrate an der positiven Electrode ab. Sind die Mengen von Blei- oder Mangansuperoxyd nur gering, so können die Superoxyde direct gewogen werden. Zur Bestimmung grösserer Mengen empfiehlt es sich, die Niederschläge von der Platinelectrode abzureiben und das Bleisuperoxyd durch Glühen in Bleioxyd, das Mangansuperoxyd in Oxydoxydul überzuführen. Lassen sich die Niederschläge nicht vollständig vom Platin entfernen, so bestimmt man den Rest entweder durch Trocknen der Electrode und wiegt, oder man glüht schwach und bestimmt das Gewicht des zurückbleibenden Oxyds resp. Oxydoxyduls. Von den genannten Metallen wird nur das Kupfer aus der, freie Schwefel- oder Salpetersäure enthaltenden Lösung als Metall abgeschieden, so dass durch dieses Verhalten das Kupfer von den genannten Metallen (sowie von Eisen, Thonerde, Chrom, Erdmetallen und Magnesium) getrennt werden kann.

Kobalt und Nickel kann man nur aus einer mit Ammoniak im Ueberschusse versetzten Auflösung vollständig abscheiden; die Gegenwart von Chlorammonium ist dieser Fällung hinderlich. Durch einen Zusatz von Ammoniumsulfat wird der Widerstand, welchen das Ammoniak dem Strome entgegensetzt, aufgehoben.

Die Abscheidung des Zinks und Cadmiums geschieht am Besten aus einer mit Natriumcarbonat, bis zum Entstehen eines Niederschlages, und dann mit Cyankalium versetzten Auflösung; Cadmium kann auch aus der neutralen wässerigen Lösung des Cadmiumacetats ausgeschieden werden [1].

Zur Analyse des Messings löst man 0,2—0,3 g in 5—10 CC. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2, fü[illegible]n der Auflösung, 80 — 100 CC. Wasser hinzu und scheidet zuerst das Kupfer ab. Bei Gegenwart von Blei erhält man am positiven Pole einen braunen Anflug von Bleisuperoxyd. Von der vollständigen Ausfällung überzeugt man sich leicht, wenn man, bei Anwendung einer Platinschale, dieselbe vor Einwirkung des Stromes etwas schräg auf den Ring aufsetzt und dann nach Verlauf von 3—4 Stunden prüft, ob bei einer anderen Stellung der Schale sich noch Kupfer an der vorher nicht benetzten Stelle der Schale ausscheidet. Bei Anwendung der oben beschriebenen Platinelectroden braucht man dieselben nur etwas tiefer in die zu fällende Flüssigkeit einzutauchen, um sich von der vollständigen Abscheidung des Kupfers zu vergewissern.

Das Kupfer und das Bleisuperoxyd werden nach dem Auswaschen bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Zur Bestimmung des Zinks concentrirt man die von dem Kupferniederschlage abgeheberten Flüssigkeiten auf etwa 70 bis 80 CC., fügt Natriumcarbonat bis zur Entstehung eines Niederschlages und dann Cyankalium bis zur Lösung desselben hinzu [2]. Zur Abscheidung des Zinks benutzt man entweder

---

[1]) Cadmium fällt aus ammoniakalischer Lösung als schwammartige Masse, so dass diese Art der Abscheidung sich nicht empfiehlt.

[2]) Beilstein und Jawein. Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft **12.** 446.

den Strom der Thermosäule oder den von vier Bunsen'schen Elementen; es scheidet sich pro Stunde ungefähr 0,1 g Zink ab. Um sich von der vollständigen Ausscheidung des Zinks zu überzeugen, hebt man die Electrode aus der Lösung (es kann dies bei Zink ohne jeden Verlust geschehen), wäscht das Zink zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und schliesslich mit Aether ab, trocknet und bestimmt dessen Gewicht. Alsdann löst man das Zink in einer verdünnten Säure, reinigt die Electrode und taucht dieselbe wieder in die Flüssigkeit ein.

Enthält das Messing Nickel, so trennt man dasselbe nach der oben angegebenen Methode von Zink und scheidet schliesslich das Nickel aus der mit Ammoniak übersättigten Flüssigkeit electrolytisch ab. Da der Gehalt an Nickel nur sehr gering sein kann, so ist es zu empfehlen, die Bestimmung desselben in einer grösseren Menge der Legirung vorzunehmen.

Bei Gegenwart von Eisen trennt man dasselbe, vor der Fällung des Zinks, nach dem oben angegebenen Verfahren.

Legirung von Kupfer und Silber.

Silbermünzen.

Man löst die Silbermünze (etwa 0,5 g) in einer kleinen, mit einem Uhrglas bedeckten Porzellanschale in verdünnter Salpetersäure, was durch schwaches Erwärmen im Wasserbade unterstützt werden kann, und verdampft schliesslich die Lösung zur Trockne. Der Rückstand wird in heissem Wasser gelöst, die Lösung in ein Becherglas gespült und das Silber durch tropfenweises Hinzufügen von verdünnter Chlorwasserstoffsäure gefällt. Durch beständiges Umrühren und Erwärmen der Flüssigkeit ballt sich das Chlorsilber zusammen und kann dann nach kurzer Zeit filtrirt werden. Die weitere Behandlung des Niederschlages ist bereits bei Chlorbaryum (S. 7) angeführt worden. $AgCl : Ag = 143{,}03 : 107{,}66$.

Aus der von Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit wird das Kupfer durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelkupfer gefällt. Man erhitzt die Flüssigkeit zum

Kochen und setzt das Einleiten so lange fort, bis die Flüssigkeit erkaltet ist, filtrirt dann den Niederschlag rasch bei Luftabschluss ab (indem man Becherglas und Trichter mit einer Glasplatte bedeckt), wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, trocknet und glüht, auf Zusatz von etwas Schwefel, stark im Wasserstoffstrom. (Siehe S. 9.) Der Rückstand ist Kupfersulfür (Cu_2S). Da das Schwefelkupfer sich ausserordentlich leicht oxydirt, so darf man Filtration und Auswaschen des Niederschlages nicht unterbrechen. Sollte eine Oxydation stattfinden (was sich durch Trübung des Filtrats zu erkennen gibt), so wäscht man den auf dem Filter befindlichen Niederschlag zuerst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser vollständig aus, leitet in das trübe Filtrat nochmals Schwefelwasserstoffgas und filtrirt die kleine Menge von Schwefelkupfer auf einem besonderen Filter ab. $Cu_2S : 2Cu = 158{,}58 : 126{,}6$.

Bestimmung des Kupfers auf electrolytischem Wege.

Das Kupfer kann in der von Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit auch als metallisches Kupfer ausgeschieden und bestimmt werden. Zu diesem Zwecke dampft man das Filtrat zur Entfernung der Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von 2—3 CC. verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade ein, fügt zu dem Rückstande 50—75 CC. Wasser und verfährt genau, wie bei Messing angegeben.

Legirung von Antimon und Blei.

Buchdruckerlettern.

Die im Diamantmörser möglichst fein zerkleinerte Legirung (circa 0,5 g) wird in einer bedeckten Porzellanschale in einem Gemisch von gleichen Theilen Salpetersäure und concentrirter Weinsäure unter Erwärmen im Wasserbade gelöst. Die Lösung versetzt man mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und fügt einen Ueberschuss von gelbem Schwefelammonium hinzu. Das Antimon geht hierbei als

Antimonammoniumsulfid [$Sb(SNH_4)_3$] in Auflösung[1]), während Schwefelblei ungelöst zurückbleibt. Man digerirt längere Zeit im Wasserbade, filtrirt ab, ohne den Niederschlag auf's Filter zu bringen, erwärmt denselben wiederholt mit kleinen Mengen von Schwefelammonium und bestimmt schliesslich das Schwefelblei durch schwaches Glühen im Wasserstoffstrom (S. 22). In der von Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit wird das Schwefelantimon durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure abgeschieden. Man versetzt die in einem bedeckten Becherglase befindliche Lösung vorsichtig mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction und erwärmt im Wasserbade, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht[2]). Der Niederschlag, ein Gemenge von Schwefelantimon und Schwefel, wird auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter filtrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen und bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. Um in demselben das Schwefelantimon zu bestimmen, entfernt man denselben möglichst vollständig vom Filter, zerreibt in einem trockenen Achatmörser und wiegt nun einen Theil des homogenen Gemisches von Schwefelantimon mit Schwefel in einem Porzellanschiffchen ab, schiebt dieses in eine Glasröhre, leitet einen Strom von trockener Kohlensäure über und erhitzt den Inhalt des Schiffchens so lange, bis kein Schwefel mehr entweicht und das Schwefelantimon schwarz geworden ist. $Sb_2S_3 : 2Sb = 340 : 244$.

Zur Controle kann man einen anderen Theil des getrockneten Niederschlages in Antimonoxydantimoniat (antimonsaures Antimonoxyd) überführen. Zu diesem Zwecke befeuchtet man eine abgewogene Menge desselben in einem gewogenen Porzellantiegel mit einigen Tropfen Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,42 und fügt dann nach und nach eine grössere Menge (etwa das Acht- bis Zehnfache des Niederschlages)

[1]) Siehe meine qualitative Analyse S. 36.

[2]) Man kann dies durch Einleiten von Luft oder Kohlensäure in die heisse Flüssigkeit beschleunigen.

rauchende Salpetersäure hinzu. Den Tiegel bedeckt man mit einem Uhrglas oder concaven Porzellandeckel, erwärmt vorsichtig im Wasserbade, bis keine Einwirkung mehr stattfindet und dampft schliesslich ab. Die zurückbleibende Masse ist ein Gemenge von Antimonsäure und Schwefelsäure. Zur Ueberführung der ersteren in Antimonoxydantimoniat und Entfernung der Schwefelsäure erhitzt man den Inhalt des Tiegels ganz allmälich bis zum starken Glühen. $Sb\ddot{O}_2 : Sb = 154 : 122$.

Das nach obiger Trennungsmethode erhaltene Schwefelblei hält hartnäckig etwas Schwefelantimon zurück. Die Trennung gelingt vollständiger, wenn man in der salpeterweinsauren Auflösung zuerst den grössten Theil des Bleis auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure (ohne Alkohol) ausscheidet, dieses Bleisulfat (nach S. 41) als solches bestimmt und im Filtrate die Trennung des noch vorhandenen Bleis von Antimon mit Ammoniak und Schwefelammonium vornimmt. Wendet man zur Zersetzung der Legirung, statt Salpetersäure und Weinsäure, reine Salpetersäure an, wobei Antimonsäure ausgeschieden wird, so ist die Trennung der beiden Metalle, selbst bei wiederholtem Digeriren mit Schwefelammonium, eine sehr unvollständige [1].

Legirung von Zinn und Blei.

Schnellloth.

Man erwärmt die Legirung auf Zusatz von Salpetersäure, bis keine Einwirkung mehr stattfindet, und dampft im Wasserbade zur Trockne ab. Den Rückstand befeuchtet man mit einigen Tropfen Salpetersäure, übergiesst mit Wasser und filtrirt das Zinnoxyd ab. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und im Porzellantiegel über der Gebläselampe stark geglüht. Die Einäscherung des Filters

[1]) Ueber eine andere Methode zur Trennung des Antimons von Blei, siehe: Hartblei.

geschieht am Besten auf dem umgelegten Deckel des Tiegels; die Asche wird zur Oxydation des reducirten Zinns mit einigen Tropfen Salpetersäure vorsichtig erwärmt. $SnO_2 : Sn =$ 149,72 : 117,8.

Die vom Zinnoxyd - Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade verdampft, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist, der Rückstand nach dem Erkalten mit Alkohol übergossen und das Bleisulfat filtrirt. Das Auswaschen des Niederschlages geschieht ebenfalls mit Alkohol, und derselbe wird, wie S. 41 angegeben, geglüht und gewogen.

Das Blei kann in der von Zinnoxyd abfiltrirten Flüssigkeit auch electrolytisch, als Superoxyd, abgeschieden werden. (Siehe Messing S. 50.)

Das durch Oxydation mit Salpetersäure erhaltene Zinnoxyd hält stets wägbare Mengen von Bleioxyd zurück. Um dieses zu bestimmen, mengt man den gewogenen Niederschlag mit der 4—5fachen Menge von gleichen Theilen Natriumcarbonat und Schwefelpulver und schmilzt (über der einfachen Gaslampe) im Porzellantiegel. Laugt man die Schmelze mit Wasser aus, so geht das Zinn als Natriumzinnsulfid (Natriumsulfostannat Na_2SnS_3) in Lösung, während das dem Zinnoxyd beigemengt gewesene Bleioxyd als Schwefelblei ungelöst zurückbleibt. Dieses wird abfiltrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen und als solches bestimmt (S. 22). Aus der Menge Schwefelblei berechnet man das Bleioxyd und bringt dies von dem erhaltenen Zinnoxyd in Abzug. $PbS : PbO = 238{,}38 : 222{,}36$.

Die Trennung des Zinns von Blei kann auch, wie die des Antimons von Blei, durch Schwefelammonium bewirkt werden. Man übergiesst den durch Eindampfen der salpetersauren Auflösung erhaltenen Rückstand mit Ammoniak und Schwefelammonium und verfährt, wie oben angegeben. Das rückständige Schwefelblei wird nach dem Trocknen mit dem 4—5fachen Gewicht des aus gleichen Theilen Natriumcarbonat und Schwefel bestehenden Gemisches geschmolzen, und die wässerige Auflösung der Schmelze, nach der Filtration des

Schwefelbleis, der Schwefelammoniumlösung hinzugefügt. Um aus dieser Auflösung das Zinnsulfid zu fällen, versetzt man die in einem bedeckten Becherglase befindliche Flüssigkeit nach und nach mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, bis keine Ausscheidung mehr stattfindet, und erwärmt im Wasserbade. Wenn die Flüssigkeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, filtrirt man das Gemisch von Zinnsulfid mit Schwefel ab und wäscht mit einer Auflösung von Ammoniumacetat, welcher man einige Tropfen Essigsäure zugefügt hat, vollständig aus. Den getrockneten Niederschlag bringt man in einen gewogenen Porzellantiegel und erhitzt denselben, bis zur vollständigen Verbrennung des Schwefels, zuerst schwach bei Luftzutritt und dann über dem Gebläse. Zur Entfernung der letzten Mengen anhängender Schwefelsäure bringt man ein kleines Stückchen Ammoniumcarbonat in den Tiegel und wiederholt das Glühen. Das Filter wird, wie oben angegeben, auf dem umgelegten Porzellandeckel verbrannt. Der geglühte Rückstand ist SnO_2.

Legirung von Blei und Wismuth.

Die salpetersaure Auflösung der Legirung dampft man im Wasserbade bis zur Syrupdicke ein, fügt zu dem Rückstand wenig Wasser, rührt mit dem Glasstabe um und verdampft wieder. Dieses wiederholt man drei- bis viermal (der trockene Rückstand darf dann nicht mehr nach Salpetersäure riechen), übergiesst schliesslich die erkaltete Masse mit einer kalten Auflösung von 1 Thl. Ammoniumnitrat in 500 Thln. Wasser und lässt kurze Zeit stehen. Das abfiltrirte Wismuthnitrat wird mit Ammoniumnitratlösung von der obigen Concentration ausgewaschen, getrocknet und im Porzellantiegel geglüht. Das Filter wird auf dem Porzellandeckel eingeäschert. Der geglühte Niederschlag besteht aus Wismuthoxyd. $Bi_2O_3 : 2Bi = 462{,}88 : 415$.

Das Wismuthoxyd kann zur Controle, durch schwaches Glühen im Wasserstoffstrome, in metallisches Wismuth übergeführt werden.

Aus der von Wismuthnitrat abfiltrirten Flüssigkeit wird das Blei durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium als Schwefelblei abgeschieden und als solches (nach S. 22) bestimmt.

Eine andere Methode, die beiden Metalle von einander zu trennen, beruht auf der Unlöslichkeit des Bleisulfats. Man versetzt die durch Abdampfen von Salpetersäure möglichst befreite Auflösung mit soviel Chlorwasserstoffsäure, dass alles Wismuth gelöst wird[1]). Um die richtige Menge der hinzuzufügenden Säure zu erfahren, giesst man eine kleine Menge der schon mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Lösung auf ein Uhrglas ab und fügt einige Tropfen Wasser hinzu. Wird hierdurch die Lösung gleich milchig getrübt, so muss noch etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt werden. Die auf dem Uhrglase befindliche Lösung wird in die Schale zurückgegossen und das Uhrglas mit Alkohol ausgespült. Man versetzt dann, zur Fällung des Bleis, die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, lässt diese, wenn sich Chlorblei ausgeschieden hat, einige Zeit einwirken und fügt dann etwas Alkohol (vom spec. Gewicht 0,8) hinzu. Das abfiltrirte Bleisulfat wird zuerst mit Alkohol, welchem man etwas Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt hat, und schliesslich mit reinem Alkohol ausgewaschen. Der Niederschlag wird, wie S. 41 angegeben, geglüht und gewogen.

Aus der von Bleisulfat abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man das Wismuth, durch Hinzufügen von vielem Wasser, als Wismuthoxychlorid (BiClO, basisches Chlorwismuth) ab. Nachdem man sich überzeugt hat, dass auf weiteren Zusatz von Wasser kein Niederschlag mehr entsteht, filtrirt man denselben ab und führt ihn durch Schmelzen mit Cyankalium in metallisches Wismuth über[2]). Zu diesem Zwecke vermischt man das in einem Porzellantiegel befindliche Wismuthoxychlorid

[1]) Ist die Menge von aufgelöstem Blei bedeutend, so wird hierbei krystallinisches Chlorblei abgeschieden.

[2]) In diesem Falle kann das Wismuthoxychlorid nicht direct gewogen werden, weil bei Gegenwart von Schwefel- (oder Phosphor-)säure der Niederschlag Verbindungen dieser Säuren mit Wismuth enthält.

mit der fünffachen Menge Cyankalium und schmilzt über der gewöhnlichen Gaslampe. Durch fortgesetztes Schmelzen lassen sich die kleinen geschmolzenen Kügelchen von Wismuth leicht zu einem grossen Korn vereinigen. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, das Wismuth auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter filtrirt, zuerst mit verdünntem und schliesslich mit starkem Alkohol ausgewaschen. Nach dem Trocknen bei 100° C. wird das Wismuth gewogen.

Durch das Schmelzen des Wismuths mit Cyankalium im Porzellantiegel wird letzterer gewöhnlich mehr oder weniger angegriffen und das reducirte Wismuth durch losgelöste Stückchen des Tiegels verunreinigt. Um den hierdurch hervorgebrachten Fehler zu umgehen, wird das Wismuth in verdünnter Salpetersäure gelöst und die zurückbleibenden Tiegelstückchen zurückgewogen.

Legirung von Blei und Zink.

Man dampft die salpetersaure Auflösung der Legirung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade ab, bis keine Salpetersäure mehr entweicht, übergiesst den kalten Rückstand mit Wasser und fügt ein Drittel Volumen Alkohol hinzu. Das ausgeschiedene Bleisulfat wird filtrirt, mit wässerigem Alkohol ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen (S. 41).

In dem Filtrat wird das Zink, nach dem Verjagen des Alkohols, entweder als Schwefelzink oder Zinkoxyd (S. 7) bestimmt.

Die Trennung der beiden Metalle kann auch durch Schwefelwasserstoff bewirkt werden. In diesem Falle dampft man die salpetersaure Lösung ab, löst den Rückstand in vielem Wasser, setzt einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzu und fällt das Blei durch Schwefelwasserstoffgas (S. 22).

In der von Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Zink als Schwefelzink oder Carbonat oder Oxalat (S. 7).

Zink und Blei lassen sich auch electrolytisch bestimmen.

Man fällt zuerst das Blei als Superoxyd aus der Lösung in Salpetersäure und im Filtrate das Zink. (Siehe S. 50.)

Legirung von Wismuth und Kupfer.

Die Legirung wird in Salpetersäure gelöst und die Lösung im Wasserbade abgedampft. Zu dem Rückstande fügt man einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure und verdünnt mit vielem Wasser. Hat sich das Wismuthoxychlorid abgesetzt und bleibt die Flüssigkeit auf erneuten Zusatz von Wasser klar, so filtrirt man dasselbe auf einem bei 100 ° C. getrockneten und gewogenen Filter ab, wäscht mit Wasser, dem man einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zugefügt hat, aus und trocknet den Niederschlag bei 100 ° C. bis zum constanten Gewicht. $BiClO : Bi = 258{,}83 : 207{,}5$.

Aus der von Wismuthoxychlorid abfiltrirten Flüssigkeit kann das Kupfer als Oxyd (nach S. 2) oder Schwefelkupfer (nach S. 41) oder auch als metallisches Kupfer ausgeschieden werden.

Zur Ausführung der letzteren Bestimmungsmethode concentrirt man das Filtrat durch Abdampfen in einer gewogenen Platinschale [1]) und legt ein Stückchen Zink oder Cadmium [2]) in die Flüssigkeit. Wenn nöthig, setzt man tropfenweise so viel Chlorwasserstoffsäure hinzu, dass eine schwache Wasserstoffentwickelung eintritt und bedeckt die Schale mit einem Uhrglas. Ist die Reduction beendet, was man durch Hinzufügen von Ammoniak zu einer Probe der klaren Flüssigkeit erkennt, und alles Zink in Auflösung, so giesst man die Flüssigkeit ab (wenn nöthig durch ein kleines Filter) und wäscht das Kupfer so lange durch Decantation mit heissem Wasser

---

[1]) Man kann sich auch einer Porzellanschale bedienen, jedoch erfolgt in dieser die Reduction viel langsamer.

[2]) Cadmium ist dem Zink vorzuziehen, weil letzteres gewöhnlich, beim Auflösen in Säuren, einen Rückstand hinterlässt. Da das Cadmium von verdünnten Säuren weniger angegriffen wird, wie Zink, so kann man ein und dasselbe Stück zu mehreren Reductionen benutzen. (Classen, Journ. für pract. Chem. **96**, 257).

aus, bis die Flüssigkeit keine Reaction auf Chlorwasserstoffsäure mehr gibt. Schliesslich entfernt man die letzten Reste von Wasser durch Ausspülen der Schale mit starkem Alkohol und trocknet das Kupfer bei 100° C. bis zum constanten Gewicht.

Das Kupfer lässt sich viel leichter auf electrolytischem Wege bestimmen. Man verdampft die von Wismuthoxychlorid abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne, übergiesst den Rückstand mit 5—10 CC. Salpetersäure oder Schwefelsäure und verdünnt mit 50—75 CC. Wasser. Im Uebrigen verfährt man nach S. 45.

Legirung von Kupfer und Zinn.

Bronze.

Man übergiesst die Legirung in einer bedeckten Porzellanschale mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 und erwärmt, nachdem die erste Einwirkung vorüber ist, bis keine Zersetzung der Legirung mehr sichtbar ist. Ist alles Zinn in Zinnoxyd übergeführt, so dampft man im Wasserbade bis zur vollständigen Verjagung der Salpetersäure ab, befeuchtet den kalten Rückstand mit einigen Tropfen Salpetersäure und verdünnt mit etwas Wasser. Nachdem sich das Zinnoxyd vollständig abgesetzt hat, wird die klare Flüssigkeit filtrirt und der Niederschlag so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Reaction auf blaues Lackmuspapier mehr zeigt. Das Zinnoxyd wird geglüht und gewogen. (Siehe S. 54.) Um dasselbe von dem stets beigemengten Kupferoxyd zu trennen, mengt man den Niederschlag mit der 4—5fachen Menge von gleichen Theilen Natriumcarbonat und Schwefel und schmilzt im Porzellantiegel. (Siehe S. 54.) Das nach dem Auslaugen der Schmelze resultirende Schwefelkupfer wird durch Glühen im Wasserstoffstrome bestimmt, auf Kupferoxyd berechnet und von dem Gewichte des Zinnoxyds in Abzug gebracht.

In dem Filtrat von Zinnoxyd wird das Kupfer, wie oben angegeben, bestimmt.

Enthält die Bronze Blei, so wird dies vor der Fällung

des Kupfers, durch Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure, abgeschieden. (Siehe Messing S. 41.)

Eine zweite Methode, Kupfer und Zinn von einander zu trennen, beruht auf der Fällbarkeit des Zinnoxyds durch verdünnte Schwefelsäure. Zu diesem Zwecke wird der durch Abdampfen der salpetersauren Lösung erhaltene Rückstand mit starker Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, nach einigem Stehen (etwa nach einer halben Stunde) mit Wasser übergossen und erwärmt, bis alles Zinnoxyd aufgelöst ist. Aus dieser Zinnchloridlösung fällt man das Zinn durch verdünnte Schwefelsäure. Hat sich das Zinnoxyd vollständig abgesetzt, so filtrirt man dasselbe ab und wäscht mit Wasser aus, bis das Filtrat mit Silbernitrat keine Reaction auf Chlor mehr gibt.

Enthält die zu fällende Flüssigkeit mehr Chlorwasserstoffsäure, als zur Lösung des Zinnoxyds erforderlich war, so muss, zur vollständigen Abscheidung des Zinnoxyds, die Flüssigkeit stark mit Wasser verdünnt werden. Die Filtration kann dann erst nach 12—24 Stunden geschehen. Der getrocknete Niederschlag wird wiederholt, auf Zusatz eines Stückchens Ammoniumcarbonat, stark geglüht.

Aus der von Zinnoxyd abfiltrirten Flüssigkeit kann das Kupfer nach einer der früher angegebenen Methoden bestimmt werden.

Die Analyse der Bronze auf electrolytischem Wege ergibt sich leicht aus dem bei der Analyse des Messings Gesagten.

Legirung von Kupfer, Zinn (Zink) und Phosphor.

Phosphorbronze.

Zur Bestimmung des Zinns kann man die Legirung nicht etwa mit Salpetersäure digeriren, da dann ein Gemenge von Zinnoxyd mit Zinnphosphat gefällt werden würde. Die Bestimmung dieses Metalls gelingt am Besten durch Mengen der gepulverten Legirung mit dem 4—5fachen Gewichte des aus gleichen Theilen Natriumcarbonat und Schwefel bestehenden Gemisches und längeres ruhiges Schmelzen im bedeckten Porzellantiegel. Nach Auslaugen dieser Schmelze mit Wasser

bleibt Schwefelkupfer ungelöst zurück, welches abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen und als Cu_2S bestimmt wird (S. 9). In dem Filtrate bestimmt man das Zinn nach S. 56.

Zur Bestimmung des Phosphors löst man die Legirung in Königswasser, entfernt die Säure durch Abdampfen, löst den Rückstand in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Wasser und fällt aus der erhaltenen klaren Auflösung Kupfer und Zinn durch Schwefelwasserstoffgas. In der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit wird die Phosphorsäure, nach voraufgegangener Concentration, aus ammoniakalischer Lösung, mit Chlormagnesiumlösung gefällt (S. 16).

Bei Gegenwart von Zink bleibt dasselbe nach dem Schmelzen mit Natriumcarbonat und Schwefel mit dem Kupfer als Schwefelzink zurück. Beide Metalle sind nach S. 41 zu trennen.

Die Bestimmung der Phosphorsäure wird durch Anwesenheit von Zink nicht alterirt.

Legirung von Kupfer, Zinn, Mangan (Zink) und Phosphor.

Phosphormanganbronze.

Die Analyse lässt sich durch Vereinigung von Gewichtsanalyse und Electrolyse leicht durchführen.

Man schmilzt, wie oben angegeben, mit Natriumcarbonat und Schwefel. Der nach dem Auslaugen mit Wasser bleibende Rückstand besteht aus Schwefelkupfer, Schwefelmangan und Schwefelzink; das Filtrat enthält das Zinn.

Die Schwefelmetalle digerirt man mit Salpetersäure bis zur vollständigen Zersetzung und scheidet aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit Kupfer und Mangan, ersteres an der negativen Electrode als Metall, letzteres an der positiven Electrode als Superoxyd ab (S. 49). In der abgeheberten Flüssigkeit kann man das Zink electrolytisch (S. 50) oder auf bekannte Art gewichtsanalytisch bestimmen (S. 17). Zur Bestimmung des Zinns verfährt man, wie oben angegeben. Anstatt das Mangan gleichzeitig mit dem Kupfer abzuscheiden, ein Verfahren, welches einen starken Strom und längere Ein-

wirkung desselben erfordert, kann man auch das Kupfer zuerst mit Schwefelwasserstoffgas fällen und dann im Filtrate die anderen Metalle bestimmen.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure löst man in Königswasser und scheidet Kupfer und Zinn durch Schwefelwasserstoffgas, dampft das Filtrat zur Trockne ein, und fällt in der wässerigen, neutralen Lösung Zink und Mangan als Oxalate (S. 8 und 11).

In der von den Oxalaten abfiltrirten Flüssigkeit kann die Phosphorsäure (nach Entfernung von Alkohol und Essigsäure) mit Chlormagnesium gefällt werden (S. 16).

Das vorstehende Verfahren lässt sich auch zur Bestimmung der Oxyde benutzen. Kupfer und Zinn werden, wie bei Bronze (S. 60) angegeben, von einander getrennt. Zur Trennung des Zinks von Mangan versetzt man die von Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und fügt dann sofort Essigsäure in einigem Ueberschusse hinzu. Aus dieser Flüssigkeit fällt Schwefelwasserstoffgas Schwefelzink (S. 9), so dass im Filtrate das Mangan als Sulfür bestimmt werden kann (S. 12).

Zur Bestimmung der Phosphorsäure lässt sich auch das S. 17 angegebene indirecte Verfahren anwenden.

Legirung von Nickel und Kupfer.

Nickelmünzen.

Der durch Abdampfen der salpetersauren Lösung erhaltene Rückstand wird in Wasser gelöst, mit Chlorwasserstoffsäure stark angesäuert und das Kupfer aus heisser Flüssigkeit durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas als Schwefelkupfer gefällt. Dieses wird, unter Beachtung der S. 52 angegebenen Vorsichtsmaasregeln, filtrirt, geglüht und gewogen.

In dem durch Erhitzen von Schwefelwasserstoff vollständig befreiten Filtrat fällt man das Nickel als Oxydulhydrat oder als Oxalat (S. 14). Zur Ausführung der letzteren Methode muss die Chlorwasserstoffsäure durch Abdampfen vorher entfernt werden.

Die Nickelmünzen enthalten ausser diesen Metallen zuweilen noch bestimmbare Mengen von Eisen und Kobalt. Fällt man nun das Nickel als Oxydulhydrat, so geht sowohl das Eisen als auch das Kobalt in den Niederschlag über. In diesem Falle ist es, zur Bestimmung dieser Metalle, zweckmässig, das Nickeloxydul durch Glühen im Wasserstoffstrome in metallisches Nickel (Kobalt und Eisen) überzuführen, das Gewicht zu bestimmen und nun in Salpetersäure zu lösen. Diese Flüssigkeit neutralisirt man fast mit Ammoniak und fügt Ammoniumcarbonat im Ueberschuss hinzu. Nachdem die Lösung einige Zeit erwärmt wurde, wird der Niederschlag von Eisenoxyd abfiltrirt, auf dem Filter in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Fällung mit Ammoniumcarbonat wiederholt. Durch Glühen im Wasserstoffstrome wird das Eisenoxyd in metallisches Eisen übergeführt. Zur Bestimmung des Kobalts dampft man das Filtrat von Eisenoxyd zur Trockne, entfernt die Ammoniaksalze durch gelindes Erhitzen, löst den Rückstand in Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, entfernt die Säure durch Eindampfen und fällt das Kobalt genau nach S. 14 als Kalium-Kobaltnitrit.

Die gefundenen Mengen von metallischem Eisen und Kobalt werden von dem erhaltenen Nickel in Abzug gebracht.

Viel einfacher gestaltet sich die Analyse, wenn man das Nickel (Kobalt) als oxalsaures Salz abscheidet; es bleibt dann sämmtliches Eisen als Kalium-Eisenoxydoxalat in Auflösung[1]). Man filtrirt den aus Nickel-Kobaltoxalat bestehenden Niederschlag ab, bestimmt durch Glühen im Wasserstoffstrome (S. 9) das Gewicht von Nickel und Kobalt, löst die Metalle in Essigsäure und trennt Nickel von Kobalt, wie bei Nickelstein angegeben. In der von Nickel-Kobaltoxalat filtrirten Flüssigkeit fällt man das Eisen mit Ammoniak und bestimmt das Oxyd (S. 15).

Zur Analyse der Legirung auf electrolytischem Wege löst man dieselbe in Salpetersäure und scheidet zuerst das Kupfer ab (S 50). Ist kein Eisen vorhanden, so übersättigt man die abgeheberte Flüssigkeit mit Ammoniak und

---

[1]) Classen. Zeitschr. für analyt. Chemie **18.** Heft 4.

fällt Nickel und Kobalt. Zur Trennung Beider löst man die gewogenen Metalle in Essigsäure und scheidet das Kobalt als Kobalt-Kaliumnitrit aus (S. 14). Um in diesem Niederschlage das Kobalt wiederum electrolytisch bestimmen zu können, erhitzt man denselben mit verdünnter Schwefelsäure, bis keine salpetrige Säure mehr auftritt, übersättigt mit Ammoniak und electrolysirt.

Bei Gegenwart von Eisen trennt man dasselbe, wie oben angegeben. Um die letzten Reste von Nickel aus dem Eisenniederschlage zu entfernen, löst man denselben in verdünnter Schwefelsäure[1]) und wiederholt die Trennung, wie oben angegeben.

Legirung von Kupfer, Zink und Nickel.

Neusilber.

Der Rückstand der salpetersauren Auflösung wird in Wasser aufgenommen, mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und, behufs Trennung des Kupfers von den anderen Metallen, Schwefelwasserstoff eingeleitet. (Siehe Messing S. 42.)

Das Filtrat von Schwefelkupfer wird zur vollständigen Verjagung des Schwefelwasserstoffs erhitzt (zuletzt auf Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure), dann mit Wasser verdünnt (auf 1 g vorhandener Oxyde mindestens 500 CC. Wasser) und mit Natriumcarbonat neutralisirt, so dass die Flüssigkeit nur noch eine ganz geringe Menge freie Säure enthält. Dieser Punkt lässt sich genau treffen, wenn man tropfenweise soviel Natriumcarbonat hinzufügt, bis eben ein Niederschlag entsteht, und diesen auf Zusatz von einem Tropfen Chlorwasserstoffsäure in Lösung bringt. In diese (kalte) Lösung leitet man Schwefelwasserstoffgas ein, so lange noch Schwefelzink gefällt wird, fügt dann einige Tropfen einer verdünnten Lösung von Natriumacetat hinzu und setzt das Einleiten von Schwefel-

[1]) Chlorwasserstoffsäure darf hierzu nicht angewendet werden, da die Gegenwart von Chlorammonium der electrolytischen Fällung des Nickels nachtheilig ist (S. 50).

wasserstoffgas fort, bis die Flüssigkeit stark darnach riecht. Nach 12 Stunden wird das Schwefelzink abfiltrirt, mit Wasser, welchem man etwas Ammoniumnitrat zufügt, ausgewaschen und als ZnS gewogen (S. 9).

Hält man dieses Verfahren genau ein, so ist das erhaltene Schwefelzink gewöhnlich frei von Schwefelnickel; event. muss der Niederschlag wieder gelöst und die Fällung wiederholt werden.

In der von Schwefelzink abfiltrirten Flüssigkeit wird das Nickel, nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs, wie S. 14 angegeben, gefällt und bestimmt.

Bei Gegenwart von Kobalt oder Eisen ist das Nickel noch von diesen Metallen zu trennen. (Siehe S. 64.)

Eine andere Methode, Zink und Nickel von einander zu trennen, beruht auf dem Verhalten der beiden in Cyankalium gelösten Cyanüre gegen Schwefelkalium. Versetzt man die oben erhaltene (von Schwefelwasserstoff befreite) durch Abdampfen concentrirte Auflösung der beiden Metalle mit Kalihydrat im Ueberschuss und fügt soviel Cyankalium hinzu, dass sich der entstandene Niederschlag wieder auflöst, so wird auf Zusatz von Schwefelkalium nur Schwefelzink gefällt.

Die von Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit kocht man zur Zersetzung des Kaliumnickelcyanürs auf Zusatz von Königswasser, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Blausäure riecht. Das Nickel wird dann wie gewöhnlich mit Natronlauge gefällt.

Da das durch Fällen mit Schwefelkalium erhaltene Schwefelzink leicht Schwefelkalium zurückhält, so kann es nicht direct gewogen werden. Man löst es daher wieder in Chlorwasserstoffsäure auf und fällt in der von Schwefelwasserstoff befreiten Flüssigkeit das Zink entweder als Carbonat oder Oxalat (S. 7).

Bei Gegenwart von Eisen fällt man die von Schwefelkupfer abfiltrirte, mit Salpetersäure oxydirte Flüssigkeit mit Ammoniak, löst das ausgewaschene Eisenoxydhydrat wiederum in Chlorwasserstoffsäure und wiederholt die Fällung. Das Eisen wird nach S. 15 bestimmt. Zur Trennung des Zinks von

Nickel im Filtrate säuert man zuerst mit Chlorwasserstoffsäure an und verfährt, wie oben angegeben.

Die electrolytische Analyse ergibt sich leicht aus dem bei der Analyse des Messings Gesagten (S. 50). Man scheidet zuerst das Kupfer aus salpetersaurer Auflösung ab, trennt im Filtrate Zink (Eisen) und Nickel, wie oben angegeben, und fällt in der von Schwefelzink abfiltrirten Flüssigkeit (nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs und nachherigem Uebersättigen mit Ammoniak) das Nickel. Das Schwefelzink kann entweder direct als solches bestimmt (S. 9) oder, nach Auflösen in Salpetersäure, electrolytisch abgeschieden werden (S. 50).

Legirung von Zinn, Kupfer, Blei und Zink.

Ist die Legirung pulverisirbar, so mengt man eine abgewogene Menge derselben (etwa 1 g) in einem Porzellantiegel mit der 6—7fachen Menge von gleichen Theilen Natriumcarbonat und Schwefel und schmilzt längere Zeit. Die wässerige Auflösung der Schmelze enthält Zinnsulfidnatrium; der Rückstand die drei anderen Metalle als Schwefelverbindungen. Letztere werden bei Luftabschluss filtrirt und mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Aus der Lösung in Schwefelnatrium wird das Zinn, wie bei Schnellloth (S. 56) angegeben, gefällt und bestimmt.

Die Schwefelverbindungen von Kupfer, Blei und Zink löst man in Königswasser und dampft die Lösung zur Trockne. Die Trennung der Metalle kann nach den bei Messing (S. 41) angegebenen Methoden ausgeführt werden.

Lässt sich die Legirung nicht leicht zerkleinern, so muss dieselbe mit Salpetersäure oxydirt werden. In diesem Falle verfährt man genau, wie bei der Analyse von Schnellloth (S. 54) angegeben wurde. Das rückständige Zinnoxyd enthält indess immer bestimmbare Mengen von Kupfer und Blei. Man schmilzt es daher mit Soda und Schwefel und bestimmt das Zinn in dem wässerigen Auszug der Schmelze (S. 55).

Die rückständigen Schwefelmetalle löst man in Salpeter-

säure und fügt diese der Hauptlösung hinzu. Im Uebrigen befolgt man das S. 41 angegebene Verfahren.

Legirung von Zinn, Blei, Wismuth und Cadmium.

Wood'sches Metall.

Der durch Abdampfen der salpetersauren Auflösung erhaltene Rückstand wird mit Salpetersäure befeuchtet und das aus der wässerigen Lösung ausgeschiedene Zinnoxyd filtrirt. (Siehe Bronze S. 60.) Um dasselbe von den noch anhängenden Metalloxyden zu trennen (es hält neben Blei ziemlich bedeutende Mengen Wismuthoxyd zurück), schmilzt man den ausgewaschenen Niederschlag mit Natriumcarbonat und Schwefel und fällt aus der wässerigen Lösung der Schmelze das Zinnsulfid nach S. 56.

Die nach dem Auslaugen der geschmolzenen Masse zurückbleibenden Schwefelmetalle werden in Salpetersäure gelöst und der Hauptlösung hinzugefügt.

In der von Salpetersäure möglichst befreiten Auflösung wird vorerst das Blei als Bleisulfat und dann das Wismuth als Wismuthoxychlorid gefällt. Man verfährt hierbei genau, wie S. 57 angegeben.

Das von letzterem Niederschlage erhaltene Filtrat wird durch Eindampfen concentrirt und das Cadmium durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Schwefelcadmium gefällt. Der Niederschlag wird auf einem bei 100 ° C. getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, zuerst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, welchem man etwas Chlorwasserstoffsäure zusetzt, dann mit reinem Wasser ausgewaschen. Aus der bei 100 ° C. bis zum constanten Gewicht getrockneten Menge Schwefelcadmium wird das metallische Cadmium berechnet. $CdS : Cd = 143,58 : 111,6$.

Statt das Cadmium als Schwefelcadmium zu fällen, kann man dasselbe auch als Cadmiumcarbonat abscheiden und dieses durch Glühen in Cadmiumoxyd überführen. Man verfährt hierbei genau, wie bei der Bestimmung des Zinks angegeben wurde (Fällung mit Natriumcarbonat S. 7). Beim Glühen

des Niederschlags ist hier besonders darauf zu achten, dass derselbe vorher ganz vollständig vom Filter entfernt werde. Um indess beim Einäschern des Filters eine Reduction und Verflüchtigung von noch anhängendem Cadmiumcarbonat zu vermeiden, befeuchtet man dasselbe mit einer Lösung von Ammoniumnitrat, trocknet und äschert es dann auf dem Tiegeldeckel ein. CdO : Cd = 127,56 : 111,6.

Genauer als die Bestimmung des Cadmiums als Sulfür oder Oxyd ist die electrolytische Bestimmung desselben [1]). Man digerirt das erhaltene Schwefelcadmium mit Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung, fügt Kalilauge hinzu, bis ein Niederschlag entsteht und löst denselben in der geringsten Menge von Cyankalium. Zur electrolytischen Abscheidung des Cadmiums aus dieser Lösung benutzt man 3 Bunsen'sche Elemente. Im Uebrigen verfährt man, wie zur Bestimmung des Kupfers angegeben (S. 50).

Legirung von Zinn, Blei, Wismuth und Quecksilber.

Die Analyse wird wie die des Wood'schen Metalls ausgeführt. Aus der von Wismuthoxychlorid abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Quecksilber durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Schwefelquecksilber. Dasselbe wird möglichst rasch auf einem bei 100° C. getrockneten, gewogenen Filter filtrirt, mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen bei derselben Temperatur als solches gewogen. HgS : Hg = 231,78 : 199,8.

Bei der Trennung des Wismuths von Quecksilber nach der oben beschriebenen Methode ist es nothwendig, dass letzteres als Oxyd in der Flüssigkeit vorhanden ist. Um sicher zu sein, dass alles Quecksilberoxydulnitrat in Oxydnitrat übergeführt ist, setzt man das Digeriren der Legirung mit überschüssiger Salpetersäure einige Zeit hindurch fort.

---

[1]) Beilstein und Jawein, Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft **12.** 759.

Legirung von Antimon und Zinn.

Man oxydirt eine abgewogene Menge der zerkleinerten Legirung in einer bedeckten Porzellanschale durch vorsichtiges Hinzufügen von starker Salpetersäure (1,4 spec. Gewicht) und erwärmt, nachdem die erste Einwirkung vorüber ist, so lange, bis der Rückstand rein weiss erscheint. Nach dem Abdampfen bringt man den Rückstand in einen Silbertiegel, spült die letzten Reste der in der Schale noch befindlichen Oxyde mit Natronlauge in den Tiegel, dampft zur Trockne ab, mengt den Rückstand mit der achtfachen Menge von festem Natronhydrat und schmilzt längere Zeit (über der einfachen Gaslampe) in der Rothglühhitze. Die erkaltete Schmelze wird, um das gebildete Natriumstannat (zinnsaure Natron) in Lösung zu bringen, mit vielem heissem Wasser übergossen, umgerührt und nach dem Erkalten ein Drittel Volumen Alkohol vom spec. Gewicht 0,833 hinzugefügt. Hat sich das hierbei ungelöst zurückbleibende Natriumantimoniat (antimonsaure Natron) abgesetzt, so filtrirt man ab und wäscht den Rückstand zuerst mit einem Gemisch aus gleichen Volumen Wasser und Alkohol von obiger Stärke und dann mit 3 Volumen Alkohol und 1 Volumen Wasser vollständig aus.

Das alkoholische Filtrat versetzt man mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction [1]) und fällt das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas als Zinnsulfid, welches, wie S. 56 näher angegeben, ausgewaschen und durch Glühen in Zinnoxyd übergeführt wird.

Zur Bestimmung des Antimons löst man das Natriumantimoniat auf dem Filter mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Chlorwasserstoff- und Weinsäure und fällt in der mit Wasser verdünnten Auflösung das Antimon als Schwefelantimon. (Siehe S. 53.)

---

[1]) Scheidet sich hierbei ein weisser Niederschlag von Natriumstannat aus, so ist es nicht nothwendig so viel Chlorwasserstoffsäure hinzuzufügen, bis dieser gelöst wird, sondern man führt ihn einfach durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Zinnsulfid über.

Legirung von Arsen, Antimon und Zinn.

Die zerkleinerte Legirung wird zuerst genau, wie vorhin angegeben, behandelt. Die alkoholische, von Natriumantimoniat [1]) abfiltrirte Flüssigkeit enthält jetzt neben Natriumstannat das Arsen als Natriumarsenat (arsensaures Natron). Man versetzt wieder mit Chlorwasserstoffsäure und leitet Schwefelwasserstoffgas ein. Da die Arsensäure nur langsam als Arsensulfür gefällt wird [2]), so muss man das Einleiten von Schwefelwasserstoff in die auf etwa 70° C. erwärmte Flüssigkeit längere Zeit fortsetzen. Ist die Fällung vollständig, so lässt man die Flüssigkeit einige Stunden an einem warmen Orte stehen und verjagt den Ueberschuss von Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Kohlensäure. Die Schwefelmetalle werden auf einem gewogenen Filter abfiltrirt und bei 110° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet [3]).

Um in diesem Gemenge von Schwefelarsen, Schwefelzinn und Schwefel das Arsen und Zinn zu bestimmen, bringt man eine gewogene Menge des Niederschlages in eine Kugelröhre [4]), verbindet den einen Schenkel mit einem Schwefelwasserstoffapparat (Fig. 14), während man den anderen abwärts gebogenen Schenkel in Ammoniak taucht. Um keinen Verlust an Schwefelarsen zu erleiden, wird die Vorlage mit einem zweiten, mit Ammoniak theilweise gefüllten Absorptionsapparat verbunden.

Ist der ganze Apparat mit Schwefelwasserstoffgas angefüllt, so erhitzt man den Inhalt der Kugel zuerst gelinde und

---

[1]) Das antimonsaure Natron wird, zur Bestimmung des Antimons, wie oben angegeben, behandelt.

[2]) Siehe meine Qualitative Analyse S. 33.

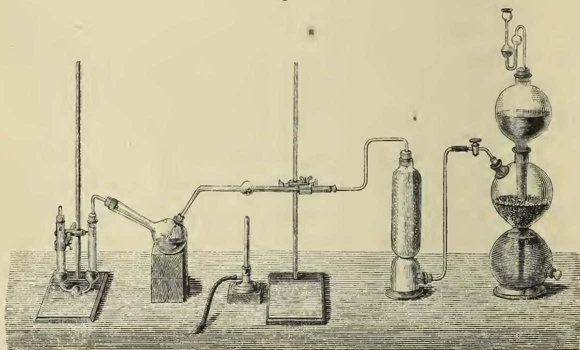
[3]) In Betreff der Filtration des Zinnsulfids ist das S. 56 Gesagte zu berücksichtigen.

[4]) Kann man die abgewogene Substanz nicht ohne Verlust in die Kugel füllen, so trocknet man letztere vorher bei 110° C., bestimmt ihr Gewicht, bringt dann eine beliebige Menge der Schwefelmetalle in dieselbe, trocknet bei derselben Temperatur und wägt die Kugelröhre zurück.

nach und nach stärker, so lange sich noch ein Anflug von Schwefelarsen bildet.

Nach dem Erkalten des Apparates schneidet man den abwärts gebogenen Schenkel der Röhre direct hinter der Kugel ab und löst das darin angesetzte Sublimat durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge. Hierauf werden Kalilauge und Inhalt der Vorlage in einer Porzellanschale im Wasserbade verdampft und der Rückstand vorsichtig mit rauchender Salpetersäure oxydirt.

Fig. 14.



Man kann auch den Inhalt der Vorlagen direct mit Chlorwasserstoffsäure übersättigen und das suspendirte Schwefelarsen auf Zusatz von gepulvertem Kaliumchlorat erwärmen, bis alles Arsen (als Arsensäure) in Auflösung ist.

In beiden Fällen filtrirt man den noch unoxydirt zurückgebliebenen Schwefel ab und fällt im Filtrate, nach vorherigem Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss, das Arsen als Ammonium-Magnesiumarsenat. Fällung und Auswaschen des Niederschlages werden genau, wie bei der Phosphorsäure ausgeführt. (Siehe Natriumphosphat, directe Bestimmung der Phosphorsäure S. 16.) Der Niederschlag kann nun entweder bei 105 ° C.

auf einem gewogenen Filter getrocknet und gewogen oder durch allmäliches Erhitzen in Magnesiumarsenat übergeführt werden.

Im letzteren Falle bringt man den Niederschlag möglichst vollständig in einen Porzellantiegel, befeuchtet mit concentrirter Salpetersäure, äschert das Filter nach vorherigem Anfeuchten mit Ammoniumnitrat am Platindraht ein und erhitzt nun zuerst im Luftbade bei 130° C., indem man die Temperatur allmälich bis etwa 400° C. steigert. Hat man dieses einige Stunden, bis zur Verflüchtigung des Ammoniaks, fortgesetzt, so wird der Inhalt des Tiegels nach und nach stärker bis zum hellen Rothglühen erhitzt.

Um beim Einäschern des Filters einen Verlust an Arsen zu verhüten, empfiehlt es sich, ein bei 105° C. getrocknetes und gewogenes Filter anzuwenden, die Hauptmasse des Niederschlages in einen gewogenen Porzellantiegel zu bringen, durch Glühen in Magnesiumarsenat überzuführen und denjenigen Theil des Niederschlages, welcher sich vom Filter nicht entfernen lässt, durch directe Wägung (nach vorherigem Trocknen bei 105° C. bis zum constanten Gewicht) zu bestimmen.

Der bei 105° C. bis zum constanten Gewicht getrocknete Niederschlag besitzt die Zusammensetzung: $MgNH_4AsO_4$; der geglühte Niederschlag ist: $Mg_2As_2O_7$.

Zur Ueberführung des in der Kugel nach der Zersetzung zurückgebliebenen Zinnsulfids in Zinnoxyd [1]), bringt man dasselbe in einen Porzellantiegel, befeuchtet mit Salpetersäure und erhitzt zuerst einige Zeit schwach und nach und nach stärker zum hellen Rothglühen (S. 56).

Hat man eine Kugelröhre von sehr schwer schmelzbarem Glase angewandt, so kann die Ueberführung des Zinnsulfids in Zinnoxyd auch durch Ueberleiten von atmosphärischer Luft über das glühende Zinnsulfid geschehen.

Eine andere Methode, die drei Metalle von einander zu trennen, besteht darin, dass schwefelige Säure aus einer Auf-

---

[1]) Das Zinnsulfid enthält variirende Mengen von Schwefel, weshalb es nicht als solches bestimmt werden kann.

lösung der Schwefelmetalle in Schwefelkalium, Antimon und Zinn als Sulfide fällt, während alles Arsen (als Kaliumarsenit) in Auflösung bleibt. Man oxydirt die Legirung vorerst wieder mit Salpetersäure, dampft zur Trockne ab und digerirt den Rückstand mit Schwefelkalium bis zur vollständigen Lösung. Diese Flüssigkeit versetzt man mit einem grossen Ueberschuss von schwefeliger Säure, digerirt längere Zeit im Wasserbade und kocht schliesslich zur Verjagung der schwefeligen Säure, wobei die Flüssigkeit auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens verdampft werden kann.

Schwefelantimon und Schwefelzinn werden abfiltrirt und nach Oxydation mit Salpetersäure, wie S. 70 angegeben, getrennt.

Zur Bestimmung des Arsens im Filtrate säuert man dieses mit Chlorwasserstoffsäure an und fällt durch Schwefelwasserstoffgas. Das Schwefelarsen wird filtrirt, in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Kaliumchlorat gelöst und, wie oben angegeben, als Ammonium-Magnesiumarsenat gefällt.

Zinnstein.

Bestandtheile: Zinnoxyd mit geringen Mengen von Eisenoxyd.

Die Methode der Analyse ergibt sich leicht aus dem Vorhergehenden. Da das Mineral von Säuren nicht angegriffen wird, so schmilzt man eine gewogene Menge der bei 100 ° C. getrockneten Substanz im Porzellantiegel mit dem 8fachen Gewicht von gleichen Theilen Natriumcarbonat und Schwefel und laugt die erkaltete Schmelze mit Wasser aus. Das Zinn befindet sich als Natriumzinnsulfid in Lösung, welches, wie früher angegeben, gefällt und bestimmt wird.

Gewöhnlich bleibt nach dem Auslaugen mit Wasser ein geringer schwarzer Rückstand von Schwefeleisen zurück. Dieses wird abfiltrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen und in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst. Aus dieser Lösung wird das Eisenoxyd als Hydrat auf Zusatz von Ammoniak ausgeschieden (S. 15).

Spatheisenstein [1]).

Bestandtheile: Eisenoxydulcarbonat neben Manganoxydul-, Calcium- und Magnesiumcarbonat.

Bei der Analyse von Eisenerzen handelt es sich gewöhnlich um Bestimmung von Eisen und Mangan und bei Gegenwart von Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kupfer [2]) auch um Bestimmung dieser Bestandtheile. Kalk und Magnesia kommen nur dann in Betracht, wenn deren Menge nicht zu gering ist. Die Bestimmung des Eisens geschieht am raschesten und genauesten auf maassanalytischem Wege in einer besonderen Portion abgewogener Substanz. Was die Bestimmung von Mangan, Calcium und Magnesium anbelangt, so war man bisher genöthigt, hierzu vorher das Eisen abzuscheiden (siehe zweite Methode zur Bestimmung der Oxyde S. 93), eine Operation, welche viel Zeit und Aufmerksamkeit erfordert.

Nach der von mir vorgeschlagenen Methode [3]) können diese Bestandtheile auch ohne vorherige Fällung des Eisens rasch und genau bestimmt werden [4]). Im Nachfolgenden wird zuerst die maassanalytische Bestimmung des Eisens, dann die alleinige Bestimmung des Mangans und schliesslich die Bestimmung von Calcium und Magnesium beschrieben [5]). Das

---

[1]) Bei der Analyse von Erzen, Hüttenproducten etc. ist es nothwendig, vorher eine gute Durchschnittsprobe herzustellen. Die Erze etc. werden in einem eisernen Mörser zu erbsengrossen Stücken zerstossen und die Probe gleichförmig ausgebreitet. Man durchkreuzt nun die Masse mit einem Spatel oder Löffel, wodurch eine kleinere Probe erhalten wird, welche in dem Eisenmörser zu feinem Pulver zerrieben wird. Mit dieser Probe verfährt man wie vorhin und pulvert die zur Analyse zu verwendende Probe im Achatmörser, bis man mit dem Pistill keine harten Stückchen mehr wahrnehmen kann.

[2]) Spatheisenstein ist gewöhnlich frei von diesen verunreinigenden Bestandtheilen; über die Bestimmung derselben siehe Rotheisenstein S. 95.

[3]) Zeitschrift für analyt. Chemie **18.** 189 u. ff.

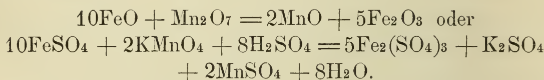
[4]) Es gelingt bei einiger Uebung, 12 Manganbestimmungen innerhalb zwei Tagen auszuführen.

[5]) Die Bestimmung der Kohlensäure wird nach S. 25, die des Wassers nach S. 29 ausgeführt. Zu beiden Bestimmungen verwendet man die bei 100° C. getrocknete Substanz.

hieran sich anschliessende zweite Verfahren zeigt den bisherigen Gang zur Bestimmung der Oxyde.

Bestimmung des Eisens.

Die Methode basirt auf folgender Grundlage. Bringt man zu der mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Auflösung eines Eisenoxydulsalzes eine Lösung von Kaliumpermanganat (übermangansaurem Kali), so wird alles Eisenoxydul in Oxyd übergeführt, und es verschwindet die Farbe des Kaliumpermanganats so lange, als noch Eisenoxydul in der Flüssigkeit vorhanden ist.



$$10FeO + Mn_2O_7 = 2MnO + 5Fe_2O_3 \text{ oder}$$
$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O.$$

Sobald die Oxydation vollendet ist, bringt der erste überschüssige Tropfen von Kaliumpermanganat eine deutlich bemerkbare, rosenrothe Färbung hervor.

Die Bestimmung des Eisens nach dieser Methode wird demnach auf die Art ausgeführt, dass man zu der Flüssigkeit, welche das Eisen als Oxydul enthält, so lange Kaliumpermanganatlösung (Chamäleon) von bekanntem Gehalt aus einer Bürette hinzufliessen lässt, bis eine bleibende schwach rothe Färbung der Lösung entsteht.

Da hierbei die Uebermangansäure zu Manganoxydul reducirt wird, so muss die Eisenlösung immer freie Säure enthalten, um das Manganoxydul in Lösung zu halten. Als Chamäleonlösung benutzt man eine Flüssigkeit, welche man durch Auflösen von annähernd 5,65 g krystallisirtem Kaliumpermanganat [1]) in 1 Liter Wasser erhält. 1 CC. dieser Lösung entspricht ungefähr 0,01 g metallisches Eisen. Da die Flüssigkeit nicht absolut haltbar ist, so gibt man ihr keine bestimmte Stärke, sondern stellt ihren Gehalt (Titer) vor der Anwendung fest.

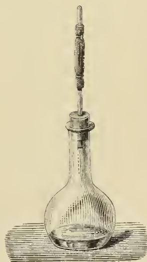
---

[1]) Das anzuwendende Kaliumpermanganat darf kein Chlorkalium enthalten.

Titerstellung des Chamäleons. Man benutzt hierzu gewöhnlich dünnen Klaviersaiten- oder Blumendraht, unter Annahme, dass derselbe etwa 0,4 Proc. Kohlenstoff enthält; die abgewogene Menge Draht mit 0,996 multiplicirt, würde hiernach die wirklich vorhandene Menge Eisen ergeben. Nach meinen Untersuchungen [1]) enthält jedoch sowohl Klavierdraht, als auch weicher Blumendraht, bestimmbare und variirende Mengen von Mangan und Kupfer [2]), so dass dieses Eisen zu genaueren Titerstellungen keine Anwendung finden kann. Hierzu kann nur das durch Reduction von reinem Eisenoxyd (im Wasserstoffstrome) erhaltene Eisen dienen.

Zur Ausführung der Titerstellung wiegt man 0,1—0,2 g Eisen ab, und löst dasselbe in einem ungefähr 200—300 CC. fassenden Kölbchen in verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen auf. Um eine Oxydation des gebildeten Eisenoxydulsalzes während der Auflösung zu verhüten, befestigt man auf dem Halse des Kölbchens ein Kautschukventil (Fig. 15), welches den Dämpfen den Austritt gestattet, aber keine Luft eintreten lässt. Oder man leitet während des Lösens einen Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit, welche eine Oxydation des Eisenoxydulsalzes verhindert. Ist die Lösung vollendet, so verdünnt man dieselbe mit Wasser (am Besten ausgekochtem Wasser), und fügt noch etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu. Sodann lässt man die Chamäleonlösung langsam aus der Bürette zufliessen, bis die Farbe derselben nicht mehr so rasch verschwindet und setzt zuletzt tropfenweise hinzu, bis der nächste Tropfen die Flüssigkeit leicht rosenroth färbt. Um

Fig. 15.



[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie **18.** 185 und ff.

[2]) Es wurden erhalten an Mangan: 0,078, 0,092, 0,072, 0,252, 0,083 Proc.; an Kupfer: 0,43 Proc.

dies noch besser wahrnehmen zu können, benutzt man ein Stück weisses Papier als Unterlage für den Kolben.

Man liest sodann die Anzahl der verbrauchten CC. Chamäleonlösung an der Bürette ab.

Bezeichnet a die abgewogene Menge Eisen, t die verbrauchten CC. Chamäleon, so entspricht 1 CC. der letzteren $\frac{a}{t}$ g Eisen.

Anstatt metallisches Eisen zur Titerstellung des Chamäleons zu benutzen, kann man auch das Eisenoxydul-Ammoniumsulfat (schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak, $FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$) anwenden. Da dieses Salz genau $\frac{1}{7}$ seines Gewichts Eisen enthält, so entspricht 1 CC. Chamäleon $= \frac{a}{7.t}$ g Eisen.

Bei der Bestimmung des Eisengehaltes im Spatheisenstein verfährt man, wie bei der Titerstellung. Bedingung ist, dass alles Eisen als Eisenoxydul vorhanden ist. Ferner darf die zu titrirende Flüssigkeit weder freie Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure noch sonstige, Kaliumpermanganat zersetzende Substanzen enthalten [1]).

Man löst 0,2—0,4 g (je nach dem Eisengehalt des Minerals) in Chlorwasserstoffsäure und dampft die Lösung im Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss, erwärmt und verdünnt mit wenig Wasser. Zur besseren Erkennung der Endreaction sind grössere Mengen ungelöst zurückbleibender Kieselsäure vorher zu filtriren. Da während des Auflösens und Abdampfens der Flüssigkeit ein Theil des Eisenoxyduls in Oxyd übergegangen ist (der Spatheisenstein auch Eisenoxydverbindungen enthalten kann), so muss letzteres wieder in Oxydul übergeführt werden. Zu diesem Zwecke bringt man in die warme Lösung kleine Stückchen Zink, welche sich unter Wasserstoffentwickelung auflösen. In dem Maasse als das Eisenoxyd zu

[1]) Chlorwasserstoffsäure wirkt auf Kaliumpermanganat direct zersetzend ein: $KMnO_4 + 8HCl = KCl + MnCl_2 + 5Cl + 4H_2O$.

Oxydul reducirt wird, verschwindet auch allmälich die gelbe Farbe der Lösung und wird schliesslich farblos. Die Reduction kann durch fortdauerndes, schwaches Erwärmen der Flüssigkeit befördert werden. Wird die Gasentwickelung schwächer, so fügt man noch verdünnte Schwefelsäure hinzu.

Sobald die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist und alles Zink in Auflösung sich befindet, lässt man direct, ohne erkalten zu lassen, Chamäleon bis zur bekannten Reaction hinzufliessen.

Bringt man mit dem Zink gleichzeitig ein Stück Platinblech oder Draht in die Flüssigkeit, so geht die Reduction rascher als mit reinem Zink vor sich.

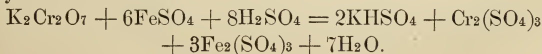
Das Chamäleon kann auch zur Bestimmung von Eisenoxydul neben Oxyd angewendet werden. Löst man nämlich eine abgewogene Menge der Substanz bei Luftabschluss (in dem oben erwähnten Kolben mit Kautschukventil oder durch Ueberleiten von Kohlensäure), so kann diese Flüssigkeit direct zur Bestimmung des Eisenoxydulgehaltes benutzt werden.

Eine zweite Menge des gelösten Minerals wird mit Zink reducirt und dann der Gesammteisengehalt mit Chamäleon bestimmt. Aus den zu beiden Versuchen verbrauchten Mengen Chamäleon lässt sich der Gehalt an Eisenoxydul und Oxyd leicht berechnen.

Ist zur Zersetzung der Substanz Chlorwasserstoffsäure erforderlich, so muss die grösste Menge derselben, unter fortwährendem Ueberleiten von Kohlensäure, verdampft werden. Die Titrirung mit Chamäleon kann dann nur in der kalten, stark mit Wasser verdünnten Flüssigkeit geschehen.

Eine weitere Methode zur Bestimmung des Eisenoxyduls, welche auch die Anwendung chlorwasserstoffsaurer Lösungen gestattet, beruht auf der Oxydation des Eisenoxyduls durch Chromsäure.

Chromate zersetzen sich mit Eisenoxydulsalzen derart, dass sich Eisenoxydsalz bildet und die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt wird.



$$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 2KHSO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 7H_2O.$$

Als Normallösung bedient man sich einer Flüssigkeit, die 4,919 g trocknes Kaliumbichromat in 1 Liter Wasser gelöst enthält.

Man wägt zur Titerstellung eine beliebige Menge Eisen oder Eisenoxydul-Ammoniumsulfat ab, löst in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und fügt von der Kaliumbichromatlösung so lange hinzu, bis alles Eisenoxydul in Oxyd umgewandelt ist. Als Indicator bedient man sich des Kaliumeisencyanids. Man bringt, um die Endreaction zu ermitteln, einen Tropfen frisch bereiteter Kaliumeisencyanidlösung auf eine Porzellanplatte und fügt ein Tröpfchen der zu prüfenden Flüssigkeit hinzu. So lange ein blauer Niederschlag oder eine bläuliche Färbung entsteht, ist noch Eisenoxydulsalz vorhanden. Man lässt also so lange von der Chromatlösung hinzufliessen, bis diese Färbung nicht mehr auftritt.

Bestimmung des Mangans.

Die Methode basirt auf folgender Grundlage. Fügt man zu der Lösung eines Mangansalzes tropfenweise eine Lösung von neutralem Kaliumoxalat, so entsteht ein weisser Niederschlag von Manganoxalat, im Ueberschusse des Fällungsmittels, unter Bildung von Kalium-Manganoxalat auflöslich. Versetzt man eine solche Flüssigkeit mit concentrirter Essigsäure, so wird das Doppelsalz, unter Abscheidung von Manganoxalat, zersetzt. Das oxalsaure Mangan ist in Essigsäure vollkommen unlöslich.

Das Kaliumoxalat kann weder durch Kaliumhydroxalat noch durch Oxalsäure ersetzt werden, da dann saure oxalsaure Salze entstehen, welche durch Essigsäure entweder nur theilweise oder garnicht zersetzt werden. (Siehe auch S. 4, Anmerk. 3.)

Fügt man in gleicher Weise zu der Auflösung eines Eisenoxydsalzes eine Lösung von Kaliumoxalat, so erhält man nach Zusatz einer hinreichenden Menge dieses Reagens' eine mehr oder weniger intensiv gefärbte grüne Lösung, indem lösliches Kalium-Eisenoxydoxalat entsteht, welches durch

Essigsäure nicht zersetzt wird. Um hiernach die Trennung des Eisens von Mangan zu bewirken, hat man nur nothwendig, dieselben in oxalsaure Salze überzuführen und eine genügende Menge von Essigsäure hinzuzufügen.

Bei der Ausführung der Bestimmung nach vorstehender Art stellt sich indess der ungünstige Einfluss, den die Chloralkalien auf die Fällung des Manganoxalats ausüben [1]), hindernd in den Weg, so dass in den Fällen, wo das Eisen (als Chlorid in Lösung) vorwiegend ist, die Resultate unsicher werden. Um daher die Methode für alle Fälle anwenden zu können, muss, unter Beibehaltung des obigen Princips, ein etwas anderer Weg eingeschlagen werden.

In einer in der Zeitschrift für analytische Chemie enthaltenen Mittheilung [2]) habe ich darauf hingewiesen, dass das Mangan bei Gegenwart eines durch Oxalsäure oder oxalsaure Salze fällbaren Oxyds (z. B. Calciumoxyd) auch dann noch als Manganoxalat abgeschieden wird, wenn in der zu fällenden Flüssigkeit Körper vorhanden sind, welche die Fällung des Manganoxalats vollkommen verhindern würden, wenn das Mangan allein in Lösung sich befände. Aehnlich wie gegen Kalk verhält sich das Mangan auch gegen Metalloxyde. Wendet man nun ein Metalloxyd an, welches, wie das Mangan, mit Kaliumoxalat ein lösliches und durch Essigsäure zersetzbares Doppelsalz bildet, und dessen Verbindung mit Oxalsäure unlöslich in Chloralkalien ist, so gelingt es, jede Manganmenge, gleichzeitig mit dem zugesetzten Oxyd, als Oxalat abzuscheiden. Ein solches Metalloxyd ist das Zinkoxyd [3]). Das Zinkoxalat wird sowohl bei Gegenwart von Chloriden (Bromiden), als auch bei Gegenwart von Kaliumsulfat und Natriumacetat quantitativ genau durch Essigsäure abgeschieden. Versetzt man demnach eine Flüssigkeit, welche Eisen und Mangan als oxalsaure Salze

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie, **16.** 315 u. ff.

[2]) ibid. **16.** 318.

[3]) An Stelle des Zinkoxyds kann, nach neueren Versuchen, auch Magnesiumoxyd angewendet werden. Siehe Zeitschr. für analyt. Chemie, **18.** Heft 4.

und Kaliumoxalat im Ueberschuss enthält, mit einer Lösung von Zinkchlorid [1]) und fügt dann eine genügende Menge Essigsäure hinzu, so entsteht ein weisser Niederschlag von Manganoxalat mit Zinkoxalat. Die Fällung des Mangans ist auch dann noch quantitativ genau, wenn die Menge des Eisens die tausendfache Menge des Mangans oder noch mehr beträgt. Nimmt man die Fällung in der Kälte vor, so entsteht anfangs ein dicker voluminöser Niederschlag, welcher indess bei einer Temperatur von 40—50° (im Sandbade) so schön krystallinisch wird, dass selbst mehrere Gramme des Niederschlages nur ein geringes Volumen einnehmen, weshalb das Auswaschen desselben nicht die geringste Schwierigkeit bietet und rasch von Statten geht.

Die Bestimmung des Mangans in dem Gemenge von Manganoxalat und Zinkoxalat kann gewichtsanalytisch und auch maassanalytisch geschehen. Nach den Untersuchungen von Bunsen und Krieger [2]) bildet sich, wenn man die Lösung eines Mangan- und Zinksalzes mit Natriumcarbonat fällt und den ausgewaschenen Niederschlag bei Luftzutritt längere Zeit glüht, stets ein Gemenge von Manganoxyd (Mn_2O_3) mit Zinkoxyd. Mangan- und Zinkoxalat, bei Luftzutritt geglüht, hinterlassen ebenfalls ein Gemenge von Manganoxyd mit Zinkoxyd. Hat man daher der zu untersuchenden Substanz eine abgewogene Menge von reinem Zinkoxyd [3]) hinzugefügt, so repräsentirt das erhaltene Mehrgewicht den Gehalt an Manganoxyd.

Um in dem Gemenge von Manganoxyd und Zinkoxyd

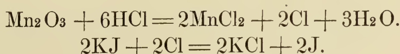
---

[1]) Bestimmt man das Mangan schliesslich maassanalytisch, so verwendet man eine Lösung, welche in 1 CC. circa 0,2 g Zinkoxyd enthält und die durch Auflösen von 100 g reinem destill. Zink in Chlorwasserstoffsäure und Verdünnen zu einem Liter dargestellt wird. Die Auflösung muss frei von Chlorwasserstoffsäure sein. Will man das Mangan gewichtsanalytisch bestimmen, so wiegt man reines Zinkoxyd ab und bringt dieses gleichzeitig mit der zu untersuchenden Substanz in Lösung.

[2]) Ann. Chem. Pharm., 87, 257 u. ff.

[3]) Man fällt zur Darstellung eine neutrale Zinkchloridlösung mit Oxalsäure und Alkohol, wäscht den Niederschlag mit Alkohol aus, führt denselben durch Glühen in Zinkoxyd über und reinigt letzteres durch Auskochen mit Wasser.

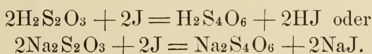
den Gehalt an Mangan auf maassanalytischem Wege zu bestimmen, welcher sich besonders empfiehlt, wenn man eine Anzahl von Manganbestimmungen gleichzeitig auszuführen hat, braucht man weder eine bestimmte Menge von Zinkoxyd anzuwenden, noch den aus Manganoxyd und Zinkoxyd bestehenden Glührückstand zu wiegen, man hat nur nöthig, den Niederschlag mittelst concentrirter Chlorwasserstoffsäure zu zersetzen, das hierbei frei werdende Chlor in Jodkaliumlösung zu leiten und die Menge des ausgeschiedenen Jods zu bestimmen:



$$Mn_2O_3 + 6HCl = 2MnCl_2 + 2Cl + 3H_2O.$$
$$2KJ + 2Cl = 2KCl + 2J.$$

Ein Molekül Chlor (Cl_2) scheidet 1 Molekül Jod (J_2) aus und demnach entspricht ein Molekül Jod einem Molekül Manganoxyd resp. zwei Atomen Mangan.

Das ausgeschiedene Jod wird mit einer Lösung von Natriumhyposulfit bestimmt. Versetzt man nämlich eine Auflösung von Jod in Jodkalium mit Natriumhyposulfit, so wird die unterschwefelige Säure in Tetrathionsäure umgewandelt:



$$2H_2S_2O_3 + 2J = H_2S_4O_6 + 2HJ \text{ oder}$$
$$2Na_2S_2O_3 + 2J = Na_2S_4O_6 + 2NaJ.$$

Sobald diese Umsetzung stattgefunden hat, erscheint die Flüssigkeit farblos. Die Menge von Natriumhyposulfit, welche zur Ueberführung des Jods in Jodnatrium erforderlich war, lässt sich auf zweierlei Art bestimmen. Die eine Methode besteht darin, dass man zu der zu titrirenden Flüssigkeit nach und nach Natriumhyposulfit setzt, bis dieselbe nur noch schwach braun gefärbt ist, dann Stärkelösung [1]) hinzufügt und nun tropfenweise Natriumhyposulfit zugibt, bis die blaue Färbung der Jodstärke verschwunden ist. Nach der andern Methode, welche vorzuziehen ist, fügt man einen Ueberschuss von

---

[1]) Die Stärkelösung wird erhalten, indem man feingepulverte Stärke nach und nach mit kaltem Wasser (auf 1 Theil Stärke etwa 100 Theile Wasser) anrührt und diese Flüssigkeit allmälich zum Kochen erhitzt.

Natriumhyposulfit hinzu und titrirt den Ueberschuss mit Jodlösung zurück.

Die Jodlösung wird bereitet, indem man eine Auflösung von Jod in Jodkalium mit so vielem Wasser verdünnt, bis ein Cubikcentimeter derselben annähernd einem Cubikcentimeter der Natriumhyposulfitlösung entspricht. Um sich hiervon zu überzeugen, lässt man aus der Bürette 10—20 CC. der Natriumhyposulfitlösung abfliessen, verdünnt mit circa 50 CC. Wasser, fügt Stärkelösung hinzu und lässt, unter stetem Umrühren, aus der Bürette von der Jodlösung hinzufliessen, bis die blaue Farbe der Jodstärke auftritt. Hat man auf diese Art das Verhältniss der Jodlösung zu der Natriumhyposulfitlösung vorher festgestellt, so lässt sich der durch Jodlösung zurück titrirte Ueberschuss von Natriumhyposulfit leicht ermitteln. Gesetzt, es sind zur Ueberführung des Jods in Jodnatrium zu der Flüssigkeit z. B. 30 CC. Natriumhyposulfitlösung hinzugefügt worden und zur Bestimmung des Ueberschusses wurden 12 CC. Jodlösung verbraucht. Durch einen Versuch wurde constatirt, dass 10 CC. der Natriumhyposulfitlösung 9,5 CC. der Jodlösung entsprechen; der Ueberschuss hinzugefügten Natriumhyposulfits beträgt also:

$$9{,}5 : 10 = 12 : x ; x = 12{,}6 \text{ CC.}$$

Zur Ueberführung des Jods in Jodnatrium wurden demnach verbraucht 30 — 12,6 = 17,4 CC. Natriumhyposulfit.

Als Natriumhyposulfit benutzt man eine Lösung, welche 15—20 g krystallisirtes Natriumhyposulfit im Liter enthält [1]). Den Titer des Natriumhyposulfits stellt man entweder mit Kaliumbichromat oder mit Manganoxydoxydul [2]). Erhitzt

[1]) Zur Bestimmung ganz geringer Manganmengen (bis 10 mg Mn_2O_3) ist es zweckmässiger, eine verdünntere Lösung, etwa eine solche von 3 g Natriumhyposulfit im Liter, zu verwenden. Ein Cubikcentimeter dieser Lösung entspricht ungefähr 2 mg Manganoxyd.

[2]) Um reines Mn_3O_4 zu erhalten, fällt man die Lösung von reinem krystallisirten Manganchlorür mit reiner Oxalsäure unter Zusatz von Alkohol. Hat sich das Manganoxalat durch längeres Stehen in der Wärme krystallinisch ausgeschieden, so filtrirt man ab, wäscht mit verdünntem Alkohol vollkommen aus und glüht den trocknen Niederschlag in einer Platin-

man Kaliumbichromat mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so werden 6 Atome Chlor frei, welche aus Jodkaliumlösung 6 Atome Jod ausscheiden. Das Jod wird mit der zu titrirenden Natriumhyposulfitlösung gemessen:



$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = Cr_2Cl_6 + 2KCl + 6Cl + 7H_2O.$$

Hat man z. B. 0,05 g Kaliumbichromat mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und zur Zerstörung des aus Jodkalium ausgeschiedenen Jods 10 CC. Natriumhyposulfitlösung verbraucht, so hat man folgende Ansätze:

$$294{,}6(K_2Cr_2O_7) : 759{,}18(6J) = 0{,}05\,g : x ; x = 0{,}1281.$$

Da 10 CC. Natriumhyposulfit zur Zerstörung dieser Jodmenge verbraucht wurden, so entspricht 1 CC. desselben 0,01281 g J. 1 Molekül Jod (J_2) entspricht aber einem Molekül Mn_2O_3 oder 2 Atomen Mangan, demnach:

$$253{,}06 : 157{,}48 = 0{,}01281 : x;\ x = 0{,}0079\ Mn_2O_3.$$
$$253{,}06 : 109{,}6 = 0{,}01281 : x;\ x = 0{,}0049\ Mn.$$

Der Gehalt an Natriumhyposulfit in einem Cubikcentimeter berechnet sich aus dem Ansatz:

$$759{,}18 : 157{,}82 = 0{,}01281 : x.$$

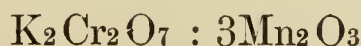
Oder: 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ entspricht $6Mn, = 0{,}05\,g\,K_2Cr_2O_7 : x.$

$$294{,}6 : 328{,}8 = 0{,}05\,g : x.$$

Wurden 10 CC. Natriumhyposulfit verbraucht zur Zerstörung des ausgeschiedenen Jods, so entspricht 1 CC:

$$1\ CC. = \frac{x}{10}\ Mn.$$

Auf Mn_2O_3 berechnet, entspricht 1 CC. des Natriumhyposulfits:



$$K_2Cr_2O_7 : 3Mn_2O_3$$
$$294{,}6 : 472{,}44 = 0{,}05\,g : x$$
$$1\ CC. = \frac{x}{10}\ Mn_2O_3.$$

---

schale. Man kocht dann nochmals den Rückstand mit Wasser aus, filtrirt und glüht den trocknen Niederschlag in einer Platinschale bis zum constanten Gewicht.

Erhitzt man Manganoxydoxydul mit Chlorwasserstoffsäure, so werden, unter Bildung von Manganchlorür, 2 Atome Chlor frei.

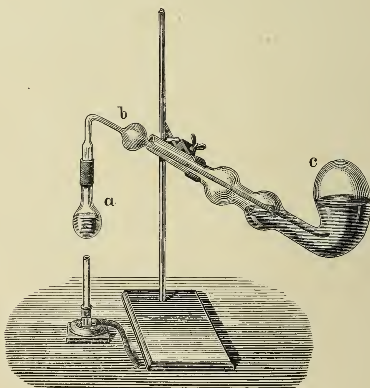


$$Mn_3O_4 + 8HCl = 3MnCl_2 + 2Cl + 4H_2O.$$

Durch Division der verbrauchten Cubikcentimeter Natriumhyposulfit in die angewandte Menge Manganoxydoxydul erfährt man, wie viel an Mn_3O_4 jeder Cubikcentimeter Natriumhyposulfit entspricht. 100 Theile Mn_3O_4 entsprechen 72,03 Mangan und 93,01 Manganoxydul.

Zur Ausführung beider Titerstellungen (sowie auch zur Bestimmung des Mangans in dem Gemenge von $Mn^2O_3 +$ ZnO) wendet man den Bunsen'schen Apparat an.

Fig. 16.



a ist ein kleines Kochkölbchen von circa 50 CC. Inhalt, welches mit dem pipettenförmigen Gasleitungsrohre *b* mittelst einer Kautschukröhre verbunden werden kann. Die Röhre *b* ist am untern Ende zu einer aufrecht gerichteten Spitze ausgezogen. Die Retorte *c* ist zu $^1/_3$ mit Jodkaliumlösung (1 Thl. Jodkalium in 10 Thln. Wasser) angefüllt.

Man bringt die abgewogene Menge des gepulverten und getrockneten Kaliumbichromats oder Manganoxyduloxyds (0,05 bis 0,1 g) in das Kölbchen *a*, füllt dasselbe bis zu ²/₃ mit rauchender Chlorwasserstoffsäure, verbindet rasch *a* mit *b* und senkt letzteres in die Retorte ein. Beim Erwärmen des Kölbchens beginnt die Chlorentwickelung und nach 2—3 Minuten langem Kochen, während dessen ungefähr ¹/₃ der Flüssigkeit überdestillirt sein muss, ist alles Chlor ausgetrieben. Man fasst nun das Rohr bei *d* mit der linken Hand und nimmt dasselbe, indem man mit der rechten Hand fortwährend das Kölbchen *a* erhitzt, aus der Flüssigkeit heraus.

Nach dem Erkalten des Retorteninhaltes (welches man durch Einsenken in kaltes Wasser beschleunigen kann) spült man die Flüssigkeit vollständig in ein Becherglas, lässt aus der Bürette Natriumhyposulfit hinzufliessen, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, fügt Stärkelösung hinzu und bestimmt den Ueberschuss von Hyposulfit mit Jodlösung.

Um ein Zurücksteigen der Jodkaliumlösung in das Kölbchen *a* zu vermeiden, bringt man gleichzeitig mit dem Kaliumbichromat ein Stück Kalkspath oder Magnesit in dasselbe, wodurch während der Zersetzung eine constante Entwickelung von Kohlensäure erhalten wird.

Mohr wendet zur Chlordestillation den Fig. 17 abgebildeten Apparat an. Die Gasleitungsröhre wird in eine mit Jodkalium theilweise gefüllte Glasröhre von 320—340 mm Länge und 25 bis 30 mm Weite eingesenkt, welch' letztere in einem mit Wasser angefüllten grössern Glascylinder steht. Der Pfropfen bei *a* ist nur lose auf die Jodkalium enthaltende Glasröhre aufgesetzt.

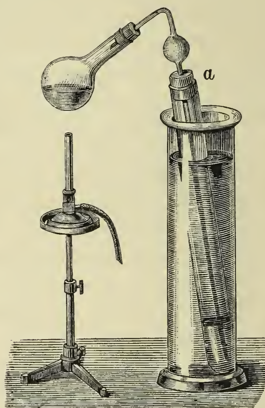
Nach beendigter Destillation fasst man die Gasleitungsröhre bei *a* an und zieht dieselbe rasch aus der Flüssigkeit heraus.

Zur Bestimmung des Mangans im Spatheisenstein digerirt man nun 0,5—0,7 g desselben in einer bedeckten Porzellanschale [1]) im Wasserbade mit einer Lösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure oder mit Chlorwasserstoffsäure auf

[1]) Bei der nachfolgenden Beschreibung der Methode wird vorausgesetzt, dass das Mangan schliesslich maassanalytisch bestimmt wird. Zur

Zusatz von Salpetersäure, erwärmt so lange, bis zwischen Flüssigkeit und Uhrglas keine gefärbten Dämpfe mehr sichtbar sind und verdampft (bei Gegenwart von Gangart nach vorherigem Abfiltriren derselben) bis zur Trockne. Den trocknen Rückstand übergiesst man nach dem Erkalten mit Brom-

Fig. 17.



wasser (etwa 5—10 CC. [1]), erwärmt die bedeckte Schale einige Minuten im Wasserbade und fügt dann ungefähr die siebenfache Menge der vorhandenen Oxyde (incl. des später hinzu-

---

gewichtsanalytischen Bestimmung wird, wie oben bereits angedeutet, die nöthige (abgewogene) Menge Zinkoxyd mit der zu untersuchenden Substanz in Lösung gebracht und das Gewicht von $ZnO + Mn_2O_3$ bestimmt.

[1]) Unterlässt man diese Oxydation, so wird beim nachherigen Fällen des Mangans gewöhnlich etwas rothes Eisenoxyduloxalat mit ausgeschieden. Nach den oben citirten Versuchen von Bunsen und Krieger resultirt aber, beim Glühen eines Gemenges von Eisen- mit Mangancarbonat (beide durch Na_2CO_3 gefällt), das Mangan als Oxydoxydul, so dass es demnach nicht unmöglich ist, dass beim Glühen eines Gemenges von Fe_2O_3, ZnO und Mn_2O_3 ersteres einen Theil des Mn_2O_3 in Mn_3O_4

zufügenden Zinkoxyds) an Kaliumoxalat (1 Thl. Kaliumoxalat in 3 Thln. Wasser) hinzu [1]) und digerirt etwa eine Viertelstunde im Wasserbade. Hierbei geht der grösste Theil des Eisens und alles Mangan als oxalsaures Salz in Auflösung, während ein Theil Eisenoxyd ungelöst zurückbleibt. Um dieses (als Acetat) in Lösung zu bringen, fügt man etwas verdünnte Essigsäure, unter Erwärmen und Umrühren der Flüssigkeit, hinzu. Man erhält, bei Abwesenheit von Kalk, eine klare, mehr oder weniger intensiv grün gefärbte Flüssigkeit, welche durch Eindampfen so weit concentrirt wird, bis sich die grünen Krystalle des Kalium-Eisenoxalats ausscheiden. Bei Gegenwart von Kalk bleibt dieses als Calciumoxalat ungelöst zurück. In diesem Falle setzt man das Digeriren mit Essigsäure so lange fort, bis das rückständige Calciumoxalat rein weiss erscheint. Man bringt nun den Inhalt der Schale (sammt Calciumoxalat) noch heiss in ein kleines Becherglas von etwa 100 CC. Inhalt und spült mit kleinen Quantitäten warmen Wassers nach, so dass die Gesammtmenge der zu fällenden Flüssigkeit etwa 40—50 CC. beträgt, und setzt einige Cubikcentimeter Alkohol hinzu [2]). Man lässt jetzt aus einer (Gay-Lussac'schen) Bürette die 3—4fache Menge des vorhandenen Manganoxyduls an Zinkoxyd, als Chlorid in Lösung (siehe S. 82), hinzu. War eine genügende Menge von Kaliumoxalat vorhanden, so löst sich der beim Eintropfen der Zinklösung

---

überführt, wodurch zu niedrige Resultate erhalten werden würden. Bezüglich kleinerer Mengen von Fe_2O_3 kann ich anführen, dass diese Reaction nicht eintritt.

[1]) Setzt man in dem Spatheisenstein z. B. den vierten Theil an Mangan voraus, so befänden sich, bei Anwendung von 0,4 g, etwa 0,1 g MnO in Lösung. Die Menge des Eisens auf Oxyd bezogen, soll z. B. 0,2 g betragen. Zur Fällung des Mangans würde man nach obigen Angaben, 0,4 bis 0,5 g ZnO hinzuzufügen haben. An Kaliumoxalat wäre demnach $0{,}2 + 0{,}1 + 0{,}4 = 0{,}7 . 7$, also etwa 5 g oder 15 CC. der Lösung zu nehmen, welche rasch und bequem aus der Gay-Lussac'schen Bürette zugegeben werden können.

[2]) Durch das Erwärmen des Rückstandes mit Bromwasser wird leicht ein Theil des Mangans zu Oxyd oxydirt, welches durch Alkohol wieder reducirt werden soll.

entstehende Niederschlag (unter Bildung von Kalium-Zinkoxalat) zum grössten Theil wieder auf, event. versetzt man noch mit so viel Kaliumoxalat, bis die grösste Menge des Niederschlages verschwunden ist. Dann erhitzt man zum Kochen und fügt unter Umrühren concentrirte Essigsäure und zwar wenigstens so viel, als das Volumen der zu fällenden Flüssigkeit beträgt, hinzu [1]). Die Gesammtquantität Flüssigkeit, welche das Kalium-Eisenoxyd-(Thonerde)oxalat gelöst und den Niederschlag suspendirt enthält, beträgt jetzt ungefähr 80—100 CC. Nach 4—6stündigem Stehen des mit einem Uhrglas gut bedeckten Becherglases [2]) im Sandbade, bei einer Temperatur von etwa 50°, wird die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit klar durch ein Filter abgegossen und nach dem Aufgiessen der letzten Menge Lösung der Niederschlag mit der Waschflüssigkeit, aus gleichen Volumen concentrirter Essigsäure, Alkohol und Wasser bestehend, übergossen, so dass man sofort decantiren kann, wenn die letzte Menge Eisenlösung abgelaufen ist. Lässt man statt dessen das mit der concentrirten Lösung von Kalium-Eisenoxalat getränkte Filter eintrocknen, so scheidet sich das Salz krystallinisch aus und kann dann nur noch durch Aufgiessen von Wasser vom Filter entfernt werden. Hat man die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit klar abgegossen, ohne Theile des Niederschlages auf's Filter zu bringen, so ist das nachherige

---

[1]) Nach dem Absitzen des Niederschlages überzeugt man sich, dass auf fernern Zusatz von Essigsäure keine Fällung mehr entsteht.

[2]) Ragt der Glasstab über den Rand des Glases hinaus, so entfernt man denselben, da sonst beim längern Stehen der Flüssigkeit in der Wärme ein Theil verdunstet, wodurch sich leicht das Eisenoxydsalz in grünen Krystallen ausscheidet, welche nicht leicht in Lösung zu bringen sind. Der Niederschlag kann auf diese Art stark eisenhaltig werden und bliebe dann nichts anderes übrig, als denselben nach dem Filtriren wieder zu lösen und die obigen Operationen theilweise zu wiederholen. Ein Auskrystallisiren des Eisenoxydsalzes kann ebenfalls stattfinden, wenn die gefällte Flüssigkeit erkaltet oder die Filtration unterbrochen wird. Diesem lässt sich jedoch leicht vorbeugen, wenn die Flüssigkeit bis zur Filtration auf 50—60° erwärmt gehalten, und falls dieselbe langsam filtrirt, nach jedesmaligem Aufgiessen warm gestellt wird.

Aufgiessen von Wasser natürlich nicht von Belang; im entgegengesetzten Falle aber wird ein kleiner Verlust an Mangan nicht zu vermeiden sein. Die Filtration der gefällten Flüssigkeit ist die einzige Aufmerksamkeit, welche die Ausführung der Methode erfordert und kommt es also darauf an, Filter und Niederschlag möglichst rasch von der Hauptmenge des Eisensalzes zu befreien. Das Auswaschen des Niederschlages setzt man fort, bis das Filtrat mit Rhodankalium keine Reaction mehr gibt (was nach 3—4maligem Decantiren, mit jedesmal 10 CC. Waschflüssigkeit, der Fall ist), bringt dann den Niederschlag auf's Filter, trocknet und glüht [1]). Der geglühte, aus Manganoxyd und Zinkoxyd bestehende Rückstand enthält, bei unvollkommenem Auswaschen, Kaliumcarbonat (durch Zersetzung des nicht vollständig durch Auswaschen entfernten Kaliumoxalats entstanden), welches beim Glühen einen Theil des Mangans in Kaliummanganat überführt. Würde man dasselbe nicht vor der Titration des Mangans entfernen, so würden die gefundenen Zahlen zu hoch ausfallen. Es ist daher unter allen Umständen rathsam, den Tiegelinhalt nach kurzem Glühen in ein Becherglas zu bringen, den Glührückstand mit heissem Wasser zu übergiessen, auf Zusatz von etwas Alkohol zu digeriren und dann zu filtriren. Der Rückstand wird zur Entfernung der letzten Spuren Alkali mit heissem Wasser ausgewaschen, nochmals bei Luftzutritt geglüht und dann das Mangan in demselben, wie oben bei der Titerstellung angegeben, bestimmt.

Hat man den Titer des Natriumhyposulfits mit Manganoxydoxydul gestellt und will das gefundene Mangan hierauf zurückrechnen, so ist, wenn

---

[1]) In Betreff des Glühens der Oxalate ist das S. 5 Gesagte nicht ausser Acht zu lassen. Die oxalsauren Salze dürfen zuerst nur ganz schwach (im bedecktem Tiegel) erhitzt und darf die Temperatur erst ganz allmälig gesteigert werden. Erhitzt man den Tiegel gleich zum Glühen, so reisst das auftretende Kohlenoxyd Theile des Niederschlages mit sich fort. Sind die Oxalate zersetzt, was bei Gegenwart von Mangan die schwarzbraune Farbe des Rückstandes verräth, so erhitzt man zum Glühen, nimmt den Deckel ab und stellt den Tiegel schräg, so dass die Luft frei hinzutreten kann.

a den Gehalt der Lösung an Manganoxydoxydul, t die verbrauchten Cubikcentimeter Natriumhyposulfit bezeichnen:

$$x = a.\ t.\ {}^{2}/_{3}.$$

Die Trennung des Calciums und Magnesiums von Eisen wird in ähnlicher Weise wie die des Mangans ausgeführt. Man dampft die Lösung einer abgewogenen Menge (bis 1 g) in Brom und Chlorwasserstoffsäure oder Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne, oxydirt den Rückstand mit Bromwasser, übergiesst mit ungefähr der 6fachen Menge der vorhandenen Oxyde an Kaliumoxalat und digerirt auf Zusatz von Essigsäure, bis der Rückstand von Calciumoxalat rein weiss erscheint. Dann spült man den Inhalt der Schale in ein Becherglas, verdünnt bis zu 40—50 CC. mit Wasser, erhitzt zum Kochen und fügt unter Umrühren ein gleiches Volumen concentrirter Essigsäure hinzu. Der entstehende Niederschlag ist Mangan-, Calcium- und Magnesiumoxalat[1]). Nach 4 bis 6stündigem Stehen des bedeckten Glases bei etwa 40—50° C. giesst man die klare Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand mit der Waschflüssigkeit (gleiche Volumen concentrirter Essigsäure, Alkohol und Wasser) wie oben angegeben aus, und glüht. Der geglühte Rückstand besteht aus einem Gemenge von Manganoxyd, Calcium- und Magnesiumoxyd. Die Trennung des Mangans von Calcium und Magnesium geschieht, bei kleinen Mengen von Mangan, am einfachsten auf electrolytischem Wege, indem man das Mangan aus der Lösung der Oxyde in Salpetersäure als Superoxyd abscheidet (S. 49). Das Filtrat enthält alles Calcium und Magnesium. Zur Trennung Beider entfernt man die Salpetersäure durch Eindampfen, löst den Rückstand in Wasser, versetzt mit Kalium- oder Ammoniumoxalat im Ueberschuss, filtrirt das Calciumoxalat ab (S. 1) und fällt in der filtrirten, nöthigenfalls durch Eindampfen concentrirten Flüssigkeit das Magnesiumoxalat auf Zusatz von Essigsäure (S. 4).

---

[1]) Ueber das Verhalten des Magnesiums zu Kaliumoxalat, siehe S. 4.

Anstatt das Mangan electrolytisch abzuscheiden, kann man auch den Glührückstand in Chlorwasserstoffsäure lösen und das Mangan aus der, mit Ammoniak neutralisirten Lösung, mit Schwefelammonium als Schwefelmangan fällen (S. 12). Um hierbei eine Ausscheidung von Calciumcarbonat (durch die Kohlensäure der Luft) zu verhüten, muss die Fällung in einem verschliessbaren Kolben vorgenommen werden. Man füllt, nach der Fällung, den Kolben mit ausgekochtem Wasser an, verschliesst und lässt das Schwefelmangan 12 Stunden absitzen.

Das Filtrat von Schwefelmangan wird mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, erwärmt, bis die Flüssigkeit klar erscheint, und der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt. Nach dem Uebersättigen mit Ammoniak fällt man den Kalk als Oxalat (S. 1) und in dem Filtrate die Magnesia als Magnesium-Ammoniumphosphat (S. 4).

Zweites Verfahren zur Bestimmung von Mangan, Calcium und Magnesium.

Wie oben erwähnt, setzt dieses bisher übliche Verfahren die vorherige Abscheidung des Eisens entweder als basisches Carbonat oder basisches Acetat oder auch Sulfat voraus. Bedingung zur Trennung ist, dass das Eisen als Oxyd und das Mangan als Oxydul vorhanden ist.

Abscheidung des Eisens als basisches Carbonat. Eine abgewogene Menge der getrockneten Probe (1,5—2 g) wird in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Salpetersäure unter Erwärmen in einem grossen Becherglase gelöst. Zu der vollständig erkalteten, stark verdünnten Flüssigkeit[1]) setzt man zuerst einen Ueberschuss von Chlorammonium, neutralisirt dann den grössten Theil der freien Säure mit Ammoniak, zuletzt mit einer verdünnten Lösung von Ammoniumcarbonat. Der durch letzteres Reagens entstehende Niederschlag verschwindet beim Umrühren der Flüssigkeit zuerst rasch und nach und nach lang-

[1]) Die Trennung von Mangan gelingt nur dann vollständig, wenn im Liter höchstens 3,4 g Eisenoxyd gelöst enthalten sind.

samer, dann fügt ma ntropfenweise so viel Ammoniumcarbonat hinzu, bis die klare Flüssigkeit nach einigem Stehen etwas trübe wird. Hat man zuviel Ammoniumcarbonat zugesetzt, ist also ein bleibender Niederschlag entstanden, so fügt man tropfenweise verdünnte Essigsäure hinzu und lässt diese geraume Zeit einwirken, so dass der Niederschlag durch die geringstmögliche Menge Essigsäure in Auflösung geht.

Man erhitzt jetzt zum Sieden und setzt dieses bis zum vollständigen Entweichen der Kohlensäure fort. Der ausgeschiedene Niederschlag von basischem Eisenoxydsalz setzt sich rasch ab und kann leicht durch Decantation mit heissem Wasser ausgewaschen werden. Zuletzt fügt man dem Waschwasser einige Tropfen Ammoniak hinzu.

War die Flüssigkeit nicht genau neutralisirt, oder hat man zur Auflösung des durch Ammoniumcarbonat entstandenen Niederschlages zu viel Essigsäure angewandt, so kann leicht ein Theil Eisenoxyd in Auflösung bleiben, was sich durch eine gelbliche Färbung der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit zu erkennen gibt. In diesem Falle fügt man tropfenweise Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu[1]), rührt um und lässt den Niederschlag absitzen.

Abscheidung des Eisens als basisches Acetat. Man neutralisirt die stark verdünnte Eisenoxydlösung genau mit Natriumcarbonat, fügt Natriumacetat (ungefähr die gleiche Menge der abgewogenen Substanz) hinzu und kocht. Im Uebrigen verfährt man, wie bei der vorigen Methode.

Abscheidung des Eisens als basisches Sulfat[2]). Die Eisenoxydlösung wird wiederum genau mit Natriumcarbonat neutralisirt und dann eine, dem vorhandenen Eisen gleiche oder anderthalbfache Menge krystallisirtes Natriumsulfat hinzugefügt. Der Niederschlag scheidet sich bei einigem Stehen der Flüssigkeit in der Kälte vollständig aus. Derselbe wird abfiltrirt und mit warmem Wasser ausgewaschen.

---

[1]) Ein Ueberschuss an Ammoniak ist zu vermeiden, da sich sonst bei einigem Stehen Manganoxydhydrat ausscheiden kann.

[2]) Kessler, Zeitschr. für analyt. Chemie, **18.** 1 u. ff.

In allen Fällen wird die von dem Eisenoxydniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, auf Zusatz von einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure, durch Eindampfen bis auf etwa 250 CC. concentrirt und dann das Mangan als Schwefelmangan abgegeschieden (S. 93).

In der von Schwefelmangan filtrirten Flüssigkeit werden Kalk und Magnesia von einander getrennt. Man verfährt genau, wie oben ausführlich angegeben.

Rotheisenstein.

Das reine Mineral besteht aus *Eisenoxyd*, *Wasser* und in Säuren unlöslicher *Gangart*, gewöhnlich aber sind in demselben ausserdem bestimmbare Mengen von *Manganoxyd*, *Kupferoxyd*, *Thonerde*, *Kalk*, *Magnesia*, *Phosphorsäure*, *Schwefelsäure* und *Titansäure* enthalten.

Enthält der Rotheisenstein nur die erstgenannten Bestandtheile, so löst man zur Bestimmung des Eisenoxyds 0,2—0,3 g der fein gepulverten und bei 100° C. getrockneten Substanz in rauchender Chlorwasserstoffsäure und bestimmt das Eisenoxyd nach vorheriger Reduction zu Oxydul in der schwefelsauren Lösung, genau wie bei Spatheisenstein angegeben (S. 76)[1].

Eine andere maassanalytische Bestimmungsmethode des Eisens, welche nur unter der Voraussetzung angewendet werden kann, dass das Eisen als Oxyd in Lösung vorhanden ist, gründet sich auf die Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul durch eine Zinnchlorürlösung von bekanntem Gehalt.

Eisenchlorid setzt sich mit Zinnchlorür zu Eisenchlorür und Zinnchlorid um:



$$Fe_2Cl_6 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2FeCl_2.$$

[1]) Bei Gegenwart von Titansäure entsteht, bei der Reduction der Eisenlösung mit Zink, eine blauviolette Flüssigkeit, in Folge Reduction der Titansäure. In solchem Falle ist die maassanalytische Bestimmung des Eisens (mit Chamäleon oder Zinnchlorür) nur nach vorheriger Abscheidung der Titansäure anwendbar, da sonst die Resultate für Eisen zu hoch ausfallen. (Siehe hierüber bei der Bestimmung der Titansäure.)

Die Menge des überschüssig zugefügten Zinnchlorürs wird durch eine Auflösung von Jod in Jodkalium bestimmt:



$$2SnCl_2 + 2J = SnCl_4 + SnJ_2.$$

Versetzt man die Flüssigkeit vorher mit etwas Stärkelösung, so wird das Ende der Reaction, wenn alles Zinnchlorür in Chlorid und Jodid übergeführt ist, durch das Auftreten von Jodstärke, welche die Flüssigkeit deutlich blau färbt, bestimmt.

Zur Ausführung dieser Methode bedarf man:

1) einer Eisenchloridlösung von bestimmter Stärke. Man bereitet dieselbe, indem man 10 g reines Eisen[1]) in Chlorwasserstoffsäure löst und nach und nach, zur Oxydation des Eisenoxyduls zu Oxyd, gepulvertes Kaliumchlorat hinzufügt. Schliesslich kocht man die Flüssigkeit so lange, bis alles Chlor ausgetrieben ist, und verdünnt nach dem Erkalten zu 1 Liter; (An Stelle des Eisens kann man auch eine entsprechende Menge von reinem Eisenoxyd (14,292 g) in Chlorwasserstoffsäure lösen und zu 1 Liter verdünnen.)

2) einer Zinnchlorürlösung, welche man durch Auflösen von circa 15 g Zinn in Chlorwasserstoffsäure und Verdünnen der Lösung zu 1 Liter erhält;

3) einer Auflösung von Jod in Jodkalium. Diese stellt man durch Lösen von ungefähr 5 g Jod in Jodkalium und Verdünnen auf ein Liter dar.

Man stellt nun zuerst das Verhältniss der Zinnchlorürlösung zu der Jodlösung fest, indem man etwa 2 CC. Zinnchlorür abmisst, einige Tropfen dünne Stärkelösung zufügt und so lange von der Jodlösung aus der Bürette tropfenweise zufliessen lässt, bis die Flüssigkeit blau wird. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter wird notirt.

Um nun das Verhältniss der Zinnchlorürlösung zu der Eisenchloridlösung festzustellen, misst man etwa 10 CC. der letztern in ein Kölbchen ab, versetzt noch mit etwas Chlorwasserstoffsäure und lässt zu der kochenden Lösung aus der Bürette die Zinnchlorürlösung hinzu, bis die gelbe Flüssigkeit

[1]) Ueber die Anwendbarkeit von Klavierdraht siehe S. 77.

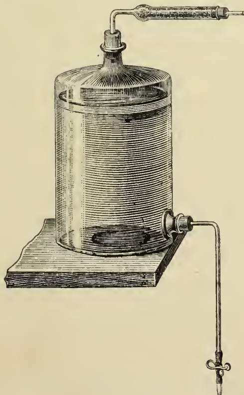
vollständig farblos geworden ist. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit versetzt man dieselbe mit Stärkelösung und bestimmt den Ueberschuss des Zinnchlorürs durch Jodlösung.

Da man das Verhältniss der Zinnchlorürlösung zu der Jodlösung vorher festgestellt hat, so kann man die zur Reduction der Eisenoxydlösung wirklich verbrauchten CC. Zinnchlorürlösung leicht berechnen, indem man von dem angewandten Zinnchlorür das aus der hinzugefügten Jodlösung berechnete in Abzug bringt.

Die Anwendung der Jodlösung lässt sich umgehen, wenn man die Reduction der kochenden Lösung in einer Porzellanschale vornimmt und vorher auf je 10 Cubikcentimeter Flüssigkeit etwa 25 CC. verdünnte Chlorwasserstoffsäure hinzufügt. Man erhitzt den Inhalt der Schale zum Kochen und lässt die Zinnchlorürlösung tropfenweise (unter fortwährendem Erhitzen) hinzufliessen, bis die Flüssigkeit entfärbt ist.

Da das Zinnchlorür sich beim Aufbewahren langsam oxydirt, so muss vor dem jedesmaligen Gebrauch der Titer desselben bestimmt werden. Um die Oxydation desselben zu

Fig. 18.



verhüten, hat Mohr vorgeschlagen, die Lösung unter einer Schicht Petroleum (etwa 10 mm hoch) aufzubewahren. Die zweckmässigste Einrichtung der hierzu dienenden Standflasche ergibt sich aus Figur 18.

Die Oxydation des Zinnchlorürs lässt sich auch verhüten, wenn man in der oberen Oeffnung der Flasche ein rechtwinkelig gebogenes Rohr aufsetzt und dieses mit kleinen, mit pyrogallussaurem Kali getränkten Bimssteinstückchen anfüllt.

Die Bestimmung des Eisenoxyds im Rotheisenstein geschieht genau wie die Titerstellung.

Bestimmung von Gangart, Thonerde, Mangan und Kupfer. Man löst eine Probe des Minerals in Chlorwasserstoffsäure, filtrirt die Gangart ab, wäscht mit heissem Wasser aus und glüht im Platintiegel. Zur Bestimmung der übrigen Bestandtheile verfährt man ähnlich, wie bei der Bestimmung des Mangans im Spatheisenstein angegeben wurde (S. 87). Man verdampft das Filtrat zur Trockne, oxydirt mit Bromwasser, digerirt den Rückstand mit der sechsfachen Menge der abgewogenen Substanz an Kaliumoxalat, bringt etwa zurückbleibendes Eisenoxyd durch Essigsäure in Lösung, versetzt mit Zinkchlorid und fällt schliesslich auf Zusatz von Essigsäure. Der entstehende Niederschlag enthält alles Mangan und Kupfer [1]), das Filtrat sämmtliches Eisen und Thonerde als Eisenoxyd- resp. Thonerdekaliumoxalat. Man lässt die Flüssigkeit 4—6 Stunden im bedeckten Glase bei einer Temperatur von etwa 50° stehen, filtrirt ab, wäscht mit der Waschflüssigkeit (gleiche Volumen concentrirter Essigsäure, Alkohol und Wasser) aus und führt die Oxalate durch Glühen in Oxyde über (S. 91). In dem erhaltenen Rückstand bestimmt man das Manganoxyd maassanalytisch (S. 82), spült dann die in dem Kölbchen (*a* Fig. 16) zurückbleibende Flüssigkeit in eine Schale, dampft ein, erwärmt den Rückstand auf Zusatz von Salpetersäure und scheidet das Kupfer electrolytisch ab

---

[1]) Classen. Trennung des Kupfers von Oxyden. Zeitschrift für analyt. Chemie **18.** Heft 4.

(S. 50). Das Mangan wird als Superoxyd am positiven Pole abgeschieden und kann ebenfalls auf diese Art bestimmt werden (S. 49). Bei grösseren Mengen von Mangan empfiehlt es sich jedoch, die in dem Kölbchen zurückbleibende Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas zu sättigen und das Schwefelkupfer zu bestimmen (S. 51).

Die von den Oxalaten abfiltrirte Flüssigkeit enthält alles Eisen und Thonerde, sowie die Phosphorsäure.

Zur Bestimmung der Thonerde entfernt man Alkohol und Essigsäure durch Eindampfen, löst in Wasser und übersättigt mit reiner Kalihydratlösung. Durch Kochen geht alle Thonerde in Auflösung [1]), während das Eisenoxydhydrat ungelöst zurückbleibt. Um in der filtrirten Flüssigkeit die Thonerde zu fällen, säuert man mit Chlorwasserstoffsäure an und fällt mit Ammoniak (S. 30).

Kalk und Magnesia werden in einer besonderen Menge genau nach S. 92 bestimmt.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure löst man etwa 5 g des Rotheisensteins in Chlorwasserstoffsäure, filtrirt die Gangart ab, dampft die Flüssigkeit zur Trockne, befeuchtet mit Salpetersäure und übersättigt mit Ammoniak. Den durch Ammoniak hervorgebrachten Niederschlag bringt man durch Hinzufügen von Salpetersäure und Erwärmen der Flüssigkeit in Auflösung und fällt die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat (S. 17).

Die Bestimmung der Phosphorsäure kann auch nach der von mir vorgeschlagenen Methode [2]) ausgeführt werden, welche den Vorzug besitzt, dass die Fällung mit Ammoniummolybdat umgangen wird. Die abgewogene Substanz wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Flüssigkeit zur Entfernung der freien Säure im Wasserbade bis zur Trockne verdampft. Den trockenen Rückstand übergiesst man (nach Oxydation mit Bromwasser, S. 88), mit ungefähr der sechsfachen Menge der Oxyde an Kaliumoxalat (1 : 3), digerirt

---

[1]) Siehe meine Qualitative Analyse S. 50.

[2]) Trennung der Phosphorsäure von Oxyden. Zeitschr. für analyt. Chemie. **18.** Heft 4.

kurze Zeit im Wasserbade und bringt den Rest des nicht in Lösung gegangenen Eisenoxyds durch Digeriren mit Essigsäure in Lösung. Man concentrirt nun durch Eindampfen, bis die Oberfläche der Flüssigkeit von einer Krystallhaut bedeckt wird und lässt dann vollständig erkalten. Hierdurch wird der grösste Theil des Eisens als Eisenoxyd-Kaliumoxalat in Krystallen ausgeschieden; zur Fällung des noch in Lösung befindlichen Eisendoppelsalzes säuert man nochmals stark mit Essigsäure an und fügt nun so viel Alkohol von 95 Proc. hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Der durch Alkohol hervorgebrachte voluminöse Niederschlag wird bei einigem Stehen in der Wärme schön krystallinisch und setzt sich sehr gut ab. Nach etwa sechsstündigem Stehen in der Wärme wird die Flüssigkeit filtrirt, der Niederschlag durch Decantation mit Alkohol ausgewaschen und das Filtrat, zur Entfernung von Essigsäure und Alkohol, eingedampft. Nimmt man dieses Eindampfen in Schalen vor, so kann sehr leicht ein Verlust durch Auskrystallisiren der Salze über den Rand der Schale eintreten; es empfiehlt sich daher, die Flüssigkeit im Becherglase zu verdunsten, entweder im Wasserbade oder in einem gut regulirten Sandbade. Das beinahe zur Trockne verdampfte Filtrat wird mit Wasser verdünnt, ein hierbei bleibender Rückstand abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und das Filtrat nach vorherigem Zusatz von Ammoniak [1]) mit Chlormagnesiumlösung gefällt.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure schmilzt man eine abgewogene Probe des Minerals mit dem gleichen Gewicht von Kalium-Natriumcarbonat, extrahirt die Schmelze mit Wasser, filtrirt und wäscht den Rückstand mit Wasser, welchem man etwas Natriumcarbonat zufügt, vollständig aus. Das Filtrat wird, nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure, eingedampft, der Rückstand längere Zeit im Wasserbade (bis zur staubigen

---

[1]) Nach Zusatz von Ammoniak wird in der Regel, in Folge der vorhandenen organischen Substanzen, eine mehr oder weniger braun gefärbte Flüssigkeit erhalten, zuweilen auch ein braunroth gefärbter, aus organischen Substanzen bestehender Niederschlag abgeschieden.

Trockne) erhitzt, dann mit Wasser übergossen, die zurückbleibende Kieselsäure abfiltrirt und im Filtrate die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt (S. 2).

Den Gehalt an Schwefelsäure in der chlorwasserstoffsauren oder salpetersauren Lösung des Erzes zu bestimmen, liefert wenig genaue Resultate, indem einerseits das Baryumsulfat stets eisenhaltig und andererseits der Niederschlag in Eisenchlorid mehr oder weniger löslich ist.

Zur Bestimmung der Titansäure löst man in Chlorwasserstoffsäure und verdampft (zur Abscheidung etwa vorhandener Kieselsäure) zur Trockne. (Siehe oben: Bestimmung der Schwefelsäure.) Den Rückstand digerirt man mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, filtrirt Gangart und Kieselsäure ab und wäscht mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure aus. Das Filtrat enthält nun sämmtliche Titansäure. Zur Abscheidung derselben versetzt man mit Ammoniak im geringen Ueberschuss, filtrirt den aus Eisenoxyd, Titansäure etc. bestehenden Niederschlag ab, wäscht aus, mengt den getrockneten und gepulverten Niederschlag mit dem mehrfachen Gewichte an Kaliumhydrosulfat und schmilzt längere Zeit im Platintiegel. Die erkaltete Schmelze löst man in kaltem Wasser und reducirt das Eisenoxyd entweder durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas oder mit schwefeliger Säure. Ist die Flüssigkeit farblos, so fällt man die Titansäure durch anhaltendes Kochen und Einleiten von Kohlensäuregas in die kochende Flüssigkeit, indem man das verdunstende Wasser ersetzt. Die Titansäure wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und unter Zusatz von etwas festem Ammoniumcarbonat geglüht.

Bei der Bestimmung des Wassergehaltes der Rotheisensteine, welche Erdcarbonate enthalten, ist zu beachten, dass das Wasser nicht aus dem Glühverluste, sondern nur direct bestimmt werden kann (S. 29).

Brauneisenstein.

Bestandtheile: Eisenoxydhydrat neben Manganoxyd, Thonerde (Kalk, Magnesia), Phosphorsäure, Kiesel-

säure, Schwefelsäure, Titansäure und in Säuren unlösliche Gangart.

Die Analyse kann genau wie die von Roth- und Spatheisenstein ausgeführt werden.

Will man die Menge von Kieselsäure neben Gangart besonders ermitteln, so kocht man den erhaltenen Rückstand einige Zeit in einer Platinschale mit Natriumcarbonat, filtrirt die ungelöst zurückbleibende Gangart auf einem bei 100 ° C. getrockneten, gewogenen Filter ab, wäscht zuerst mit heissem, dann mit schwach chlorwasserstoffsaurem und schiesslich wieder mit reinem Wasser aus. Der Rückstand wird bei 100 ° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Die Bestimmung der in Natriumcarbonat gelösten Kieselsäure geschieht durch Eindampfen der vorher mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten filtrirten Flüssigkeit bis zur Trockne. Man befeuchtet den vollständig trockenen Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure, verdünnt mit Wasser und filtrirt die zurückbleibende Kieselsäure ab. Nach dem Auswaschen mit heissem Wasser wird dieselbe im Platintiegel stark geglüht und gewogen.

Das Wasser wird entweder durch Glühen oder, bei Anwesenheit von Erdcarbonaten, nach S. 29 ermittelt.

Thoneisenstein.

Eisenoxyd, Thonerde und Wasser.

Ist das Mineral durch Chlorwasserstoffsäure vollständig zersetzbar, d. h. ist der thonige Rückstand nach dem Digeriren mit Chlorwasserstoffsäure frei von Eisenoxyd, so kann das Eisen in dieser Lösung am Besten maassanalytisch nach S. 95 bestimmt werden.

Der unlösliche Rückstand wird abfiltrirt und nach dem Auswaschen geglüht und gewogen.

Lässt sich das Eisen durch Digeriren mit Chlorwasserstoffsäure nicht vollständig in Lösung bringen, so muss das Mineral aufgeschlossen werden. Man schmilzt die feingepulverte Substanz mit dem 4—5fachen Gewichte Natriumcarbonat

(oder einem Gemisch von 5 Thln. Natrium- und 7 Thln. Kaliumcarbonat; siehe Schwerspath S. 34), bis die Masse ruhig fliesst. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Chlorwasserstoffsäure und bestimmt das Eisen maassanalytisch.

Thonerde, Kalk und Magnesia werden, wie bei Spatheisenstein resp. Rotheisenstein angegeben, bestimmt (S. 92, 99).

Der Wassergehalt ergibt sich aus dem Glühverluste der lufttrockenen Probe.

Magneteisenstein.

Eisenoxyd und Eisenoxydul (Titansäure).

Die Analyse kann auf verschiedene Art ausgeführt werden.

Erste Methode. Man löst eine abgewogene Menge der höchst feingepulverten Substanz im Kohlensäurestrom in Chlorwasserstoffsäure und bestimmt das Eisenoxyd mit Zinnchlorür.

Eine zweite Portion der Substanz wird in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Kaliumchlorat gelöst und die Gesammtmenge von Eisen durch Fällen mit Ammoniak als Oxyd bestimmt (S. 15).

Zweite Methode. In der im Kohlensäurestrom gelösten Probe bestimmt man das Eisenoxydul mit Chamäleon und dann in derselben Flüssigkeit die Gesammtmenge von Eisenoxyd mit Zinnchlorür. Man kann auch nach der Bestimmung des Eisenoxyduls mit Chamäleon die Flüssigkeit mit Zink reduciren und dann die Gesammtmenge des Eisens wieder mit Chamäleon bestimmen. Aus dem Mehrverbrauch an Chamäleon nach der Reduction berechnet man den Gehalt an Eisenoxyd.

Oder man bestimmt in der einen abgewogenen Menge das Eisenoxydul mit Chamäleon und in einer zweiten Probe das Eisenoxyd mit Zinnchlorür.

Ueber die Bestimmung der Titansäure und den Einfluss derselben auf die maassanalytische Bestimmung des Eisens siehe S. 101 u. 91.

In Betreff der Bestimmung der im Magneteisenstein ent-

haltenen Beimengungen verweise ich auf die Analyse von Spath- und Rotheisenstein.

Raseneisenstein.

Gemenge von Eisenoxydhydrat mit Eisenoxyd- und oxydulsilicaten, Manganoxyd, Thonerde (Kupferoxyd), Kalk, Magnesia, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, organischen Substanzen und Sand.

Die Methode der Analyse ergibt sich leicht aus dem bei der Analyse von Spath- resp. Rotheisenstein Gesagten, da auch bei Gegenwart von Arsensäure der Gang der Analyse nicht modificirt zu werden braucht.

Zur Bestimmung der Arsensäure lässt sich das von Muck[1]) vorgeschlagene Verfahren mit Vortheil anwenden. Man schmilzt etwa 5 g des gepulverten Minerals mit etwa der doppelten Menge einer aus gleichen Theilen bestehenden Mischung von Soda und Salpeter, kocht die Schmelze mit Wasser aus, filtrirt und wäscht den Rückstand mit Wasser, welchem man etwas Natriumcarbonat zufügt, aus[2]). Das Filtrat wird mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, mit etwas Eisenchlorid versetzt und auf Zusatz von Ammoniak gefällt. Der entstandene Niederschlag enthält, vorausgesetzt, dass nicht zu wenig Eisenchlorid zugefügt wurde, alle Arsensäure. Der Niederschlag wird abfiltrirt, in Chlorwasserstoffsäure gelöst, das Eisenoxyd durch Erwärmen mit schwefeliger Säure zu Eisenoxydul reducirt und das Arsen, nach Entfernen der schwefeligen Säure durch Kochen, mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Arsensulfür (As_2S_3) kann auf einem bei 110° getrockneten und gewogenen Filter filtrirt und als solches bestimmt werden. Statt dessen kann man das Schwefelarsen auch mit rauchender Salpetersäure oxydiren und aus dieser, das Arsen als Arsensäure enthaltenden Lösung, auf Zusatz

---

[1]) Zeitschr. für analyt. Chemie **5.** 313.

[2]) Etwa trübe durch das Filter gehendes Eisenoxyd ist dem weiteren Gang des Verfahrens nicht hinderlich.

von Ammoniak und Chlormagnesiumlösung, Magnesium-Ammoniumarsenat fällen (S. 72).

Der Wassergehalt kann, der organischen Substanzen wegen, weder durch Glühen noch durch Absorption genau bestimmt werden, indem durch Erhitzen mit Bleioxyd der Wasserstoff der organischen Verbindungen zu Wasser oxydirt wird.

Die Menge von Wasser plus organischer Substanz ergibt sich, wenn man eine, über Schwefelsäure getrocknete, Probe zuerst schwach und allmälich stark in einem schiefliegenden, offenen Platintiegel glüht.

Kiesabbrände. Purple ore.

Bei Untersuchung dieser, in neuerer Zeit im Hohofenbetrieb zur Verwendung kommenden Materialien, kann es sich um Bestimmung von Eisen-, Kupfer-, Zink-, Bleioxyd, Phosphorsäure, Schwefelsäure und unlöslichen Rückstand handeln.

Das Eisen wird in einer besonderen Probe maassanalytisch bestimmt.

Zur Bestimmung von Kupfer, Zink und Blei, welche nur in geringer Menge vorhanden sind, digerirt man eine grössere Quantität (2—3 g) mit einer Auflösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure oder mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Salpetersäure, filtrirt das Unlösliche ab, dampft ein und führt die Oxyde in Oxalate über. Man verfährt genau nach S. 88. Zur nachherigen Abscheidung von Kupfer-, Zink- und Bleioxalat ist es, um ein Auskrystallisiren von Eisenoxyd-Kaliumoxalat zu verhüten, nothwendig, die durch Essigsäure zu fällende Flüssigkeit entsprechend zu verdünnen. Die erhaltenen Oxalate führt man schliesslich in Oxyde über, löst diese in Salpetersäure und fällt zuerst Kupfer und Blei aus salpetersaurer Lösung und dann Zink aus der mit Natriumcarbonat neutralisirten und mit Cyankalium versetzten Auflösung electrolytisch (S. 50).

Zur Bestimmung dieser Metalle kann man auch die ur-

sprüngliche, von Brom oder Salpetersäure befreite Auflösung, zur Reduction des Eisenoxyd, mit schwefeliger Säure kochen und in der von der schwefeligen Säure durch Kochen befreiten Flüssigkeit, Blei und Kupfer mit Schwefelwasserstoff fällen. Die beiden Schwefelmetalle werden in Salpetersäure gelöst und in dieser Flüssigkeit Blei von Kupfer nach S. 41 getrennt. In der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit entfernt man zuerst den Schwefelwasserstoff durch Erhitzen, oxydirt das Eisen mit Salpetersäure oder mit Brom in Chlorwasserstoffsäure und fällt dasselbe als basisches Carbonat (S. 93). Der erhaltene Niederschlag muss wieder gelöst und die Fällung wiederholt werden. In dem Filtrate wird das Zink, nach vorherigem Ansäuern mit Essigsäure, durch Schwefelwasserstoffgas gefällt und als Schwefelzink bestimmt (S. 8).

Phosphorsäure und Schwefelsäure werden, wie bei Rotheisenstein angegeben, bestimmt (S. 99).

Chromeisenstein.

Bestandtheile: Chromoxyd, Eisenoxydul (Eisenoxyd), Thonerde und Magnesia; bisweilen mit Manganoxydul, Kalk und Kieselsäure als Verunreinigungen.

Die Analyse dieses Minerals bietet einige Schwierigkeiten, indem der Chromeisenstein weder durch Säuren (mit Ausnahme der concentrirten Schwefelsäure; siehe unten), noch durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien angegriffen wird. Die bisher befolgte Methode der Aufschliessung mit Kaliumhydrosulfat und Schmelzen des Rückstandes mit Soda und Salpeter ist sehr zeitraubend und, wenn das Mineral nicht höchst fein gepulvert oder geschlämmt ist, auch unvollständig.

Die Zersetzung gelingt indess, wenn man, nach dem Verfahren von Gibbs, hierzu das Fluorwasserstoff-Fluorkalium benutzt. Am Besten mengt man das äusserst fein gepulverte Mineral mit etwa dem 4fachen Gewichte an Fluorwasserstoff-Fluorkalium, befeuchtet die Masse mit Wasser und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Den trocknen Rückstand erhitzt

man ungefähr eine halbe Stunde bis zur schwachen Rothgluth und erwärmt nach der Zersetzung die im Platintiegel befindliche Schmelze mit Chlorwasserstoffsäure, bis keine Fluorwasserstoffsäure mehr entweicht. Sollte hierbei noch ein grünlich gefärbter Rückstand bleiben, so wird dieser filtrirt und das Glühen mit Fluorkalium wiederholt. In der Regel ist indess das Mineral nach einmaligem Schmelzen vollständig zersetzt.

Zur Trennung des Chromoxyds von den andern vorhandenen Oxyden verdünnt man die Auflösung stark mit Wasser, versetzt mit Natriumcarbonat in geringem Ueberschuss und fügt, zur Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure, eine genügende Menge von Bromwasser, unter Umrühren der Flüssigkeit, hinzu[1]). Die Flüssigkeit wird jetzt auf 80—90^0 erhitzt und schliesslich die zurückbleibenden Oxyde von dem gelösten Natriumchromat durch Filtration getrennt.

Die Bestimmung des Chroms kann nun als Baryumchromat oder als Chromoxyd geschehen.

Zur Ausführung der ersteren Methode säuert man die alkalische Chromatlösung mit Essigsäure schwach an, erhitzt zum Sieden, fügt Baryumacetat und nach dem Erkalten etwas Alkohol hinzu. Hat sich das Baryumchromat vollständig abgesetzt, so wird dasselbe abfiltrirt, mit Wasser, welchem man $^1/_{12}$ Volumen Alkohol zugesetzt hat, ausgewaschen, getrocknet und schwach geglüht.

Um eine Reduction des noch am Filter anhaftenden Niederschlags zu vermeiden, befeuchtet man das Filter mit einigen Tropfen Ammoniumnitrat, trocknet und äschert am Platindraht ein. $2BaCrO_4 : Cr_2O_3 = 506{,}08 : 152{,}68$.

Das Baryumchromat kann auch auf einem bei 110^0 getrockneten und gewogenen Filter filtrirt und durch Trocknen bei derselben Temperatur bestimmt werden.

Zur Bestimmung des Chroms als Chromoxyd erhitzt man die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Lösung auf Zusatz

---

[1]) Durch das Bromwasser werden gleichzeitig Eisenoxydul und Manganoxydul in Oxyde umgewandelt.

von schwefeliger Säure oder Alkohol [1]) und fällt das Chromoxyd in einer Platin- oder Porzellanschale mit Ammoniak (S. 22). Bei Anwendung von Alkohol muss derselbe vor der Fällung durch Erhitzen entfernt werden.

Die durch Natriumcarbonat gefällten, nach dem Behandeln mit Bromwasser zurückgebliebenen Oxyde (Eisenoxyd, Thonerde, Manganoxyd, Kalk, Magnesia) werden in Chlorwasserstoffsäure gelöst und (nach S. 93) getrennt.

In dem durch Kochen mit Ammoniumcarbonat oder Natriumacetat gefällten Eisenoxyd-Niederschlage ist alle Thonerde enthalten. Die Menge der letzteren kann entweder aus der Differenz oder auch direct gefunden werden.

Zur Bestimmung der Thonerde aus der Differenz wird der noch feuchte Niederschlag von Eisenoxyd in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung auf ein bestimmtes Volumen (etwa 200 CC.) gebracht. In der einen Hälfte ermittelt man nun die Gesammtmenge von Eisenoxyd und Thonerde durch Fällen mit Ammoniak (S. 15 und S. 30), während man in einem anderen abgemessenen Theil der Flüssigkeit das Eisen maassanalytisch bestimmt.

Zur directen Bestimmung der Thonerde neben Eisenoxyd versetzt man die Auflösung mit reiner Natronlauge im Ueberschuss und kocht (entweder in einer Porzellan- oder Platinschale). Das Eisenoxydhydrat wird abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, geglüht und gewogen (S. 15). In der abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man die Thonerde nach S. 99.

Zur directen Bestimmung des im Chromeisenstein enthaltenen Eisenoxyduls bringt man etwa 0,5 g des fein gepulverten Minerals in ein unten zugeschmolzenes und oben ausgezogenes Glasrohr und übergiesst mit circa 10 CC. Schwefelsäure von 1,34 spec. Gewicht. Das Glasrohr wird nun auch oben zugeschmolzen und in einem Paraffinbad bei 250° bis 300° 10 Stunden lang erhitzt. Ist das Mineral zersetzt, so bricht man die Spitze des Glasrohrs ab, giesst den Inhalt in Wasser,

---

[1]) Siehe meine Qualitative Analyse S. 49.

spült das Rohr mit Wasser aus und bestimmt das Eisenoxydul mit Chamäleon (S. 76).

Enthält der Chromeisenstein Kieselsäure, so kann diese natürlich nicht in der mit Fluorkalium aufgeschlossenen Masse bestimmt werden. Hierzu muss eine besondere Probe (oder bei directer Bestimmung des Eisenoxyduls, dieselbe Menge) nach der oben angegebenen Art mit Schwefelsäure aufgeschlossen werden. Die Kieselsäure bleibt dann nach dem Verdünnen mit Wasser vollständig zurück.

Braunstein.

Der natürlich vorkommende Braunstein bildet gewöhnlich ein Gemenge von Mangansuperoxyd mit Manganoxydhydrat, Eisenoxyd oder -oxydul, Quarz, Thon, Kalkspath etc.

Der Handelswerth desselben richtet sich nur nach seinem Gehalt an Mangansuperoxyd.

Zur Bestimmung des Wassers trocknet man eine abgewogene Menge von Braunstein bei 120° C. bis zum constanten Gewicht. Dieses Austrocknen kann bedeutend beschleunigt werden, wenn die Probe in einer dicken metallenen Schale erhitzt und mit einem Thermometer umgerührt wird, bis letzteres die Temperatur von 110° C. erreicht hat. (Mohr.) Da der getrocknete Braunstein ziemlich rasch wieder Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, so bringt man die noch heisse Probe in kleine gut verschliessbare Glasröhrchen und lässt erkalten. Zur Analyse wird nur das getrocknete Mineral verwandt.

Was nun die Bestimmung des Superoxydgehaltes anbelangt, so sind hierzu die verschiedensten Methoden in Vorschlag gebracht worden, von welchen ich nur die gebräuchlichsten hier anführe.

Methode von Bunsen.

Erwärmt man Mangansuperoxyd mit Chlorwasserstoffsäure, so bildet sich Manganchlorür und Chlorgas:

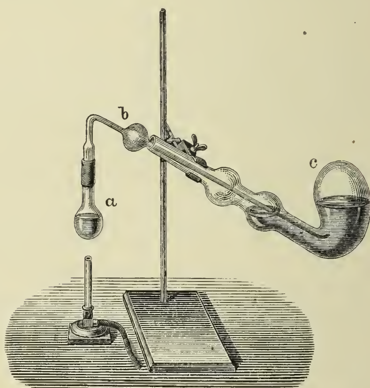


$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2Cl + 2H_2O.$$

Leitet man das frei werdende Chlor in eine Auflösung von Jodkalium, so wird eine dem Chlor aequivalente Menge von Jod ausgeschieden, welche durch Natriumhyposulfit (unterschwefeligsaures Natron) bestimmt wird (S. 83).

Zur Ausführung der Probe verfährt man genau nach S. 86, bringt die abgewogene Menge des fein gepulverten

Fig. 19.

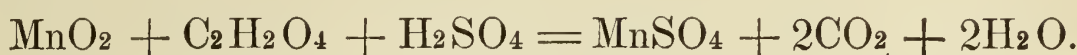


Braunsteins (0,05—0,1 g) in das Kölbchen *a*, füllt dasselbe bis zu 2/3 mit rauchender Chlorwasserstoffsäure, verbindet *a* mit *b* und führt letzteres in die Retorte ein. Nach beendigter Destillation und Erkalten der Retorte wird der Inhalt derselben in ein Becherglas gebracht und das Jod mit Natriumhyposulfit bestimmt (S. 83).

Bezüglich der Berechnung ist zu erinnern, dass ein Molekül gefundenen Jods (J_2) einem Moleküle Chlor (Cl_2) und demnach auch einem Moleküle Mangansuperoxyd (MnO_2) entspricht.

Methode von Fresenius und Will.

Mangansuperoxyd zersetzt sich mit Oxalsäure bei gleichzeitiger Anwesenheit von überschüssiger Schwefelsäure in der Art, dass sich Manganoxydulsulfat, Kohlensäure und Wasser bildet:



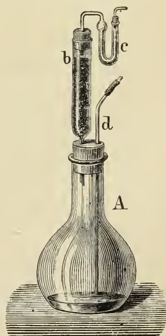
$$MnO_2 + C_2H_2O_4 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2CO_2 + 2H_2O.$$

Wie sich aus dem Vorstehenden ergibt, entspricht 1 Molekül Mangansuperoxyd 2 Molekülen Kohlensäure oder 87 Gewichtstheile Superoxyd, 88 Kohlensäure. Um in einer bestimmten Gewichtsmenge den Gehalt an Mangansuperoxyd zu ermitteln, hat man daher nur nöthig, die gefundene Menge von Kohlensäure mit $^{87}/_{88}$ oder 0,98863 zu multipliciren.

Wiegt man ein Multiplum von 0,98863 an Braunstein, z. B. 3 . 0,98863 = 2.9659 g ab, so braucht man nur die gefundenen Centigramme Kohlensäure durch 3 zu dividiren, um direct den Procentgehalt eines Braunsteins an reinem Superoxyd zu erfahren.

Je nach der Güte des zu untersuchenden Braunsteins verwendet man 2,9659 bis 4,9431 g zu jeder Bestimmung. Das Abwiegen geschieht am Besten in einem vorher tarirten Porzellan- oder Platinschiffchen, und muss diese Operation möglichst rasch ausgeführt werden [1]).

Fig. 20.



Zur Zersetzung des Braunsteins benutzt man den Fig. 20 abgebildeten Apparat.

A ist ein Kölbchen von circa 150 CC. Inhalt, *b* eine mit Bimssteinstückchen, *c* eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre. Die Glasröhre *d* geht fast bis auf den Boden des Kolbens und ist oben mit einem Glasstäbchen verschlossen.

---

[1]) Hierbei ist ein kleiner Fehler nicht zu vermeiden, indem die Probe stets etwas Wasser anzieht. Soll dies nicht stattfinden, so muss man auf

Nachdem man den Braunstein in den Kolben *A* gebracht, gibt man ungefähr 50 CC. Wasser und, nach dem Aufsetzen der Röhre *b*, 4—5 CC. concentrirte Schwefelsäure zu. Enthält der Braunstein Erdcarbonate, so werden diese durch Schwefelsäure zersetzt. In diesem Falle zieht man zuerst die Röhre *d* aus der Flüssigkeit heraus und entfernt nun die im Kölbchen befindliche Kohlensäure durch Saugen an der Röhre *d*, verschliesst wieder mit dem Glasstäbchen und bringt den Apparat auf die Wage. (Mohr.)

Was die zur Zersetzung des angewandten Braunsteins nothwendige Menge von Oxalsäure anbelangt, so sind, wie aus dem obigen Reactionsschema hervorgeht, auf 1 Molekül Mangansuperoxyd = 87, ein Molekül krystallisirte Oxalsäure = 126 erforderlich. Angenommen, dass der Braunstein chemisch rein ist, würden also 2,9659 g desselben 4,29 g Oxalsäure zersetzen.

Ist der Apparat gewogen, so bringt man rasch die abgewogene Menge Oxalsäure in den Kolben und verschliesst sofort. Die sich entwickelnde Kohlensäure wird durch die mit Schwefelsäure getränkten Bimssteinstücke, sowie durch das Chlorcalcium der Röhre *c* vollständig getrocknet. Wird die Entwickelung von Kohlensäure schwächer, so erwärmt man den Kolben, bis keine Gasentwickelung mehr sichtbar ist. Nach dem Erkalten des Apparates entfernt man den Glaspfropfen der Röhre *d*, verdrängt die noch im Kolben befindliche Kohlensäure durch Saugen an der Chlorcalciumröhre *c* und wägt den Apparat zurück.

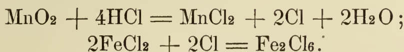
Dritte Methode. Das nachfolgende Verfahren, welches unter der Bezeichnung Eisenmethode (Iron test) bekannt ist, wird vorzüglich in England zur Werthbestimmung des Braunsteins angewandt.

Die Methode basirt auf folgender Grundlage. Durch Erwärmen von Braunstein mit Chlorwasserstoffsäure bildet sich

---

das Abwägen einer bestimmten Quantität Braunstein verzichten und hierzu ein verschlossenes Glasröhrchen benutzen.

Manganchlorür und Chlor. Lässt man das frei werdende Chlor auf ein Eisenoxydulsalz einwirken, so wird eine entsprechende Menge Eisenoxydsalz gebildet und zwar werden durch 1 Molekül Mangansuperoxyd 2 Moleküle des zu Chlorür gelösten Eisens in Eisenchlorid verwandelt:

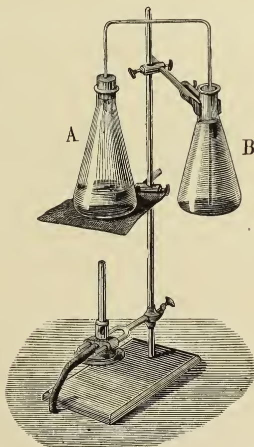


$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2Cl + 2H_2O;$$
$$2FeCl_2 + 2Cl = Fe_2Cl_6.$$

Wendet man demnach zur Zersetzung bestimmte Mengen von Eisen und Braunstein an, so braucht man nur, um den Gehalt des letzteren an Mangansuperoxyd zu finden, die nicht oxydirte Menge Eisenoxydulsalz zurückzubestimmen.

Zur Ausführung der Operation benutzt man den in Fig. 21

Fig. 21.



abgebildeten Apparat. *A* und *B* sind zwei kleine Kochkolben, die durch eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre mit einander verbunden sind. Das Kölbchen *B* ist mit Wasser angefüllt, und die Glasröhre geht bis auf den Boden desselben.

In den Kolben *A* bringt man die abgewogene Menge Eisen, etwa 1 g, übergiesst mit Chlorwasserstoffsäure, verbindet *A* mit dem Kolben *B* und erwärmt. Nach erfolgter Lösung des Eisens entfernt man den Stopfen von *A* und gibt rasch den abgewogenen, in einem kleinen Röhrchen befindlichen Braunstein (0,5—0,6 g) hinzu, verschliesst sofort und erwärmt so lange, bis eine klare, mehr oder weniger gelb gefärbte Flüssigkeit entstanden ist. Dann entfernt man die Flamme, das Wasser fliesst nach kurzer Zeit aus dem Kolben *B* nach *A*, wodurch der Inhalt von *A* abgekühlt und direct mit Chamäleon titrirt werden kann. Es ist hierbei das S. 78 Gesagte zu berücksichtigen, nämlich, dass bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure das Kaliumpermanganat zersetzt werden kann. Um dies zu vermeiden, ist eine starke Verdünnung der Flüssigkeit unbedingt nothwendig.

Bezeichnet m die Anzahl CC. Chamäleon, welche zur Oxydation der zum Versuch angewandten Menge Eisen erforderlich sind, und n die CC. Chamäleon, welche nach der Zersetzung auf Zusatz von Braunstein gebraucht wurden, so repräsentirt die Differenz dieser beiden Zahlen $m - n = p$ die Menge Eisen, welche durch den Braunstein in Eisenchlorid übergeführt wurde. Da 2 Atome Fe durch 1 Molekül MnO_2 aus dem Oxydul- in den Oxydzustand übergeführt werden, so ergibt sich der Gehalt an MnO_2 in der abgewogenen Probe Braunstein:

$$2Fe : MnO_2 = p : x$$

$$112 : 87 = p : x$$

$$x = p \frac{87}{112} = p \cdot 0{,}7768.$$

Anstatt metallischen Eisens bedient man sich besser des Eisenoxydul-Ammoniumsulfats ($FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$). (Siehe hierüber S. 77.) 2 Moleküle = 784 Gewichtstheile dieses Salzes zersetzen 1 Molekül = 87 Gewichtstheile Mangansuperoxyd. Man verfährt genau wie vorhin. Es sind, vorausgesetzt, dass der Gehalt des Braunsteins 70 Proc. Mangansuperoxyd nicht übersteigt, auf 1 g Braunstein ungefähr 7 g,

bei höherem Superoxydgehalt 8—9 g Eisendoppelsalz anzuwenden.

Bezeichnet m die CC. Chamäleon, welche zur Zersetzung der abgewogenen Menge Eisenoxydul-Ammoniumsulfat nothwendig sind, n die CC. Chamäleon, die nach der Reduction des Braunsteins verbraucht wurden, so ist die Differenz $m - n = p$ die Quantität Eisen, welche durch Braunstein oxydirt wurde; $p . \frac{87}{784} = p . 0{,}11095$ entspricht demnach der Menge von Mangansuperoxyd in der angewandten Probe Braunstein.

Wie bereits S. 78 gesagt wurde, sind chlorwasserstoffsaure Eisenoxydullösungen zum Titriren mit Chamäleon nicht geeignet; man bestimmt in diesem Falle das Eisenoxydul genauer mit Kaliumbichromat. (Siehe S. 79.)

Enthält die Normallösung genau 4,919 g Kaliumbichromat im Liter, so entspricht jeder CC. 0,004357 g MnO_2. Bei Anwendung von 0,4357 g Braunstein repräsentiren die verbrauchten CC. Kaliumbichromat die Procente Mangansuperoxyd.

Anstatt die nicht oxydirte Menge Eisenoxydulsalz zu bestimmen, kann man natürlich auch die Menge des gebildeten Eisenoxydsalzes mit Zinnchlorür bestimmen und hieraus den Mangansuperoxydgehalt des Braunsteins berechnen.

Psilomelan.

Bestandtheile: Manganoxydul und Sauerstoff, Kupferoxyd, Eisenoxyd, Thonerde, Nickeloxyd, Kobaltoxyd, Baryt, Kalk (Magnesia), Kali, Natron, Lithion und Wasser.

Bestimmung von Mangan. Dasselbe wird in einer besonderen Probe (0,1—0,2 g) des über Schwefelsäure getrockneten und in Chlorwasserstoffsäure gelösten Minerals genau nach S. 80 bestimmt. Da mit dem Mangan auch Kupfer, Kobalt etc. niedergeschlagen werden, so kann das Mangan in dem durch Glühen der Oxalate erhaltenen Rückstand nur maassanalytisch bestimmt werden.

Die Bestimmung von Kupfer, Eisen, Thonerde, Nickel, Kobalt, Baryum, Calcium und Magnesium lässt sich am einfachsten nach der von mir vorgeschlagenen Methode[1]) ausführen. Man löst die Substanz in Chlorwasserstoffsäure und dampft zur Trockne ab. Den Rückstand oxydirt man mit Bromwasser (S. 88), übergiesst und digerirt mit der siebenfachen Menge der abgewogenen Substanz an Kaliumoxalat (1 : 3), bringt den Rest von Eisenoxyd durch Erwärmen mit Essigsäure in Lösung (S. 89), verdünnt (bei Anwendung von 1 g Substanz) auf 50 bis 60 CC., erhitzt zum Kochen und setzt wenigstens ein gleiches Volumen concentrirte Essigsäure hinzu. Der Niederschlag besteht aus Kupfer-, Mangan-, Nickel-, Kobalt-, Baryum-, Calcium- und Magnesiumoxalat; die überstehende Flüssigkeit enthält Eisenoxyd-, Kalium- resp. Thonerde-Kaliumoxalat. Nach 6stündigem Stehen des bedeckten Glases in der Wärme filtrirt man ab, wäscht den Niederschlag mit der Waschflüssigkeit (gleiche Volumen concentrirter Essigsäure, Alkohol und Wasser) aus und führt die oxalsauren Salze durch Glühen in Oxyde über. Aus der Lösung der Oxyde in Salpetersäure wird das Kupfer (und Mangan) electrolytisch abgeschieden (S. 49). In der abgeheberten Flüssigkeit fällt man Baryum und Calcium, auf vorherigen Zusatz von Ammoniak, mit Ammoniumcarbonat (S. 19), filtrirt ab und trennt dieselben nach S. 18. In der von den Erden abfiltrirten Flüssigkeit werden Kobalt und Nickel electrolytisch (S. 50) und in dem erhaltenen Filtrate Magnesium, als Magnesium-Ammoniumphosphat gefällt (S. 3)[2]).

Eisenoxyd und Thonerde werden mit Ammoniak gefällt und nach dem S. 99 (108) angegebenen Verfahren getrennt.

Zweites Verfahren. Die Bestimmung von Mangan, Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Baryum, Calcium und Magnesium kann auch nach folgender (bisher üblichen) Methode ausgeführt werden. Man löst in Chlorwasserstoffsäure, entfernt

---

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie **18.** Heft 4.

[2]) Zur Trennung von Cu, Mn, Ba etc. kann auch die weiter unten angegebene Methode befolgt werden.

den Ueberschuss an Säure durch Eindampfen, fällt das Baryum als Sulfat (S. 6) und in der filtrirten Flüssigkeit das Kupfer mit Schwefelwasserstoffgas als Schwefelkupfer (S. 51).

Nachdem in der von Schwefelkupfer filtrirten Lösung das Schwefelwasserstoffgas verjagt und das Eisenoxydul durch Erwärmen mit Salpetersäure in Oxyd übergeführt wurde, trennt man letzteres von den übrigen Oxyden durch Neutralisation mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat nach S. 93.

Da der Psilomelan gewöhnlich nur geringe Mengen von Eisenoxyd enthält, so ist die Trennung ziemlich schwierig, weshalb es rathsam erscheint, den Niederschlag nach dem Filtriren und Auswaschen nochmals in Chlorwasserstoffsäure zu lösen und die Fällung durch Uebersättigen mit Ammoniak zu wiederholen.

Das Filtrat vom Eisenoxydniederschlage, welches nöthigenfalls durch Eindampfen zu concentriren ist, sammelt man in einem Becherkolben, neutralisirt mit Ammoniak und fügt gelbliches Schwefelammonium in geringem Ueberschusse hinzu. Hat sich der Niederschlag vollständig abgesetzt, so werden die Sulfüre von Mangan, Nickel und Kobalt bei Luftabschluss filtrirt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen. Man entfernt dann das Filtrat, durchstösst das Filter und spritzt den Niederschlag möglichst vollständig in eine Porzellanschale. Damit die noch an dem Filter anhaftenden Theilchen nicht verloren gehen, wird dieses nach dem Trocknen eingeäschert und die Asche dem Uebrigen hinzugefügt.

Zur Trennung des Schwefelmangans von Schwefelnickel und -kobalt behandelt man die Schwefelmetalle mit einer Mischung von 1 Thl. Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,12 und 6 Thln. Schwefelwasserstoffwasser, erwärmt kurze Zeit im Wasserbade, filtrirt möglichst rasch ab und wäscht den Rückstand mit Schwefelwasserstoffwasser aus, welchem man einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure zugefügt hat. Es ist nun alles Schwefelmangan in Lösung, welches nach dem Filtriren wieder als solches gefällt und bestimmt werden kann (S. 12).

Die in Chlorwasserstoffsäure ungelöst zurückgebliebenen Sulfüre von Schwefelkobalt und -nickel werden, nachdem das Filter verbrannt wurde, bei Luftzutritt geglüht und als Oxyde gewogen.

Der Gehalt an Nickel ist gewöhnlich zu unbedeutend, um dasselbe neben Kobalt zu bestimmen; die Trennung der beiden Metalle kann aber event. durch Kaliumnitrit bewirkt werden.

Um Kalk und Magnesia zu bestimmen, wird die von den Schwefelmetallen abfiltrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und bis zur Verjagung des Schwefelwasserstoffgases erhitzt. In der vom ausgeschiedenen Schwefel filtrirten Lösung fällt man zuerst den Kalk als Calciumoxalat (S. 1) und dann die Magnesia als Ammonium-Magnesiumphosphat (S. 3).

Zur genauen Bestimmung der Magnesia ist es nothwendig, das Filtrat von Calciumoxalat vorher einzudampfen und die Ammoniaksalze durch schwaches Glühen zu verjagen. Die Magnesia wird dann in der chlorwasserstoffsauren (mit Ammoniak im Ueberschuss versetzten) Lösung des Rückstandes bestimmt.

Bestimmung der Alkalien. Man führt diese am Besten in einer besonderen Probe aus. Zu diesem Behufe neutralisirt man die chlorwasserstoffsaure Lösung mit Ammoniak, versetzt mit Ammoniumcarbonat, so lange noch eine Fällung entsteht, und fügt dann gelbliches Schwefelammonium in geringem Ueberschuss hinzu. Die Flüssigkeit wird einige Zeit im Wasserbade erwärmt und nach dem vollständigen Absetzen des Niederschlages filtrirt.

Das Filtrat enthält die Alkalien neben Magnesia und etwas Kalk. Man zerstört wieder das Schwefelammonium mit Chlorwasserstoffsäure, dampft das Filtrat zur Trockne, löst in Wasser und trennt Magnesia (Kalk) nach der S. 38 angegebenen Methode. Die von Magnesium-(Calcium-)oxalat abfiltrirte Flüssigkeit verdampft man in einer Platinschale zur Trockne, entfernt das Ammoniumoxalat durch gelindes Glühen, spült den Rückstand mit absolutem Alkohol in einen kleinen Becherkolben und fügt ein gleiches Volumen wasserfreien

Aether hinzu[1]). Der Kolben wird verstopft und wenigstens 24 Stunden stehen gelassen, indem man den Inhalt häufig umschüttelt.

Man giesst die Lösung von Chlorlithium in Aether-Alkohol von dem Chlorkalium ab, wäscht dieses mit derselben Mischung aus und lässt die Lösung verdunsten. Das erhaltene Chlorlithium enthält immer noch etwas Chlorkalium, welches durch wiederholtes Extrahiren mit Aether-Alkohol ungelöst zurückbleibt. (Siehe auch Analyse der Mineralwässer.)

Das nach dem Verdunsten der Aether-Alkohollösung schliesslich zurückbleibende Chlorlithium versetzt man mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und bestimmt das Lithiumsulfat. (Bestimmung wie Kaliumsulfat S. 31.) Das Chlorkalium kann durch gelindes Glühen in einem bedeckten Platintiegel als solches gewogen werden (wie Chlornatrium, S. 18). Bei Gegenwart von Chlornatrium trennt man nach S. 36. Sowohl das Lithiumsulfat als das Chlorkalium sind auf einen Gehalt an Magnesia zu prüfen.

Bestimmung des Sauerstoffs. Der Psilomelan enthält das Mangan wahrscheinlich als Superoxyd neben Oxyd oder Oxydul, was indess durch die Analyse nicht entschieden werden kann. Man berechnet daher stets alles vorhandene Mangan als Manganoxydul und ermittelt in einer besonderen Probe die Menge von Sauerstoff, die dem Oxyd oder Superoxyd entspricht.

Diese Bestimmung wird am Genauesten nach der von Bunsen angegebenen Methode (S. 109) ausgeführt. Die bei der Zersetzung durch Chlor ausgeschiedene Menge Jod verhält sich zu der gesuchten Sauerstoffmenge wie 253,06:15,96 oder = 1 : 0,06307. 1 Thl. Jod entspricht demnach 0,06307 Thln. Sauerstoff.

---

[1]) Diese Methode zur Trennung des Lithiums von Kalium und Natrium setzt voraus, dass die Alkalien nur als Chloride vorhanden sind. Bei Gegenwart von Schwefelsäure müsste dieselbe vorher entfernt werden. Man fällt dann mit Chlorbaryum, entfernt im Filtrate das Baryum mit Ammoniumcarbonat (S. 5), dampft auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure ein und glüht schwach zur Entfernung des Chlorammoniums.

Wasserbestimmung. Dieselbe wird nach S. 29 ausgeführt. Da der Psilomelan das Wasser erst bei hoher Temperatur verliert, so wendet man statt der Glasröhre eine Porzellanröhre an.

Zinkblende.

Die Zinkblende enthält neben Schwefelzink durchweg bestimmbare Mengen von Blei, Kupfer (Arsen, Antimon), Eisen, Mangan (Cadmium) und Kieselsäure.

Im Nachfolgenden will ich zuerst die vollständige Analyse des Minerals und dann die alleinige Bestimmung von Zink besprechen.

Man löst das fein gepulverte und bei 100° C. getrocknete Mineral (circa 1 g) in einer mit Uhrglas bedeckten Porzellanschale entweder in rauchender Salpetersäure oder in Königswasser, zu welchem Zwecke man die Probe vorher mit Wasser anfeuchtet und dann die Säure tropfenweise zwischen Uhrglas und Schale zugibt. Nachdem die Säure einige Zeit in der Kälte eingewirkt, erhitzt man im Wasser- oder Sandbade, bis keine roth gefärbten Dämpfe mehr auftreten und dampft dann zur Trockne ab. Den Rückstand versetzt man mit Chlorwasserstoffsäure, erwärmt gelinde und verdünnt stark mit Wasser. Bleibt hierbei neben Gangart krystallinisches Chlorblei zurück (was indess nur bei bleireichen Zinkblenden der Fall ist), so giesst man die klare Flüssigkeit durch ein Filter und bringt das Chlorblei durch wiederholtes Auskochen des Rückstandes mit Wasser in Lösung.

Die ungelöst zurückbleibende Gangart wird nach dem Auswaschen geglüht und gewogen.

Zur Bestimmung des Bleis dampft man die chlorwasserstoffsaure Lösung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein, bis alle Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben ist, und bestimmt das Bleisulfat (S. 41).

Nach dem Verdampfen des Alkohols fällt man das Kupfer [1]),

---

[1]) Bei Gegenwart von Cadmium fällt dieses mit dem Schwefelkupfer als Schwefelcadmium aus. Der Gehalt an Cadmium ist indess in der

nach vorherigem Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure, durch Schwefelwasserstoffgas, filtrirt ab, wäscht zuerst mit Schwefelwasserstoffwasser, welchem man etwas Chlorwasserstoffsäure zufügt und dann mit reinem Schwefelwasserstoffwasser aus, und bestimmt das Schwefelkupfer nach S. 42.

Enthält die Zinkblende Antimon oder Arsen, so muss der vorstehende Gang zur Bestimmung von Blei und Kupfer modificirt werden. Man fällt dann die, nach Entfernung der Salpetersäure erhaltene, chlorwasserstoffsaure Lösung mit Schwefelwasserstoffgas, filtrirt die Schwefelmetalle ab, wäscht aus (siehe oben) und übergiesst dieselben auf dem Filter wiederholt mit Schwefelnatrium und entfernt schliesslich das Schwefelnatrium durch Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser. Zur Trennung der in Schwefelnatrium unlöslichen Schwefelmetalle von Blei und Kupfer oxydirt man dieselben mit Salpetersäure, dampft auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ab und bestimmt Blei und Kupfer wie oben angegeben.

Die in Schwefelnatrium gelösten Sulfüre von Antimon und Arsen werden durch Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction als solche wieder ausgeschieden, nach Verjagen des Schwefelwasserstoffs (siehe hierüber S. 53) filtrirt und ausgewaschen. Zur Trennung löst man die Sulfüre in Königswasser und fügt, nach Entfernung des Säure-Ueberschusses durch Eindampfen, zu der Lösung so viel Weinsäure hinzu, dass auf nachherigem Zusatz von Ammoniak kein Niederschlag entsteht. Bei einer ungenügenden Menge von Weinsäure wird der durch Ammoniak entstandene Niederschlag, nachdem man die klare Flüssigkeit abgegossen, in einem

---

Regel so gering, dass es nicht möglich ist, dasselbe in einer Quantität von 1 g Zinkblende qualitativ nachzuweisen. Zur quantitativen Bestimmung müsste demnach eine bedeutend grössere Quantität von Blende in Lösung gebracht werden. Zur Trennung des Schwefelcadmiums von Schwefelkupfer erwärmt man die beiden, durch Schwefelwasserstoffgas gefällten Schwefelmetalle mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Schwefelsäure und 5 Thl. Wasser); es geht hierbei das Schwefelcadmium in Lösung, welches in der filtrirten, mit Wasser verdünnten Lösung als Schwefelcadmium gefällt und als solches bestimmt werden kann (S. 68).

Ueberschuss dieser Säure gelöst. Nach Versetzen der Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von Ammoniak fällt man die Arsensäure mit Chlormagnesiumlösung (S. 72).

Das Antimon wird in dem Filtrate, nach vorherigem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure, als Schwefelantimon (durch Einleiten von Schwefelwasserstoff) gefällt und entweder als solches bestimmt oder in Antimonoxydantimoniat übergeführt (S. 53).

Die von Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit wird bis zur gänzlichen Verjagung des Schwefelwasserstoffgases erhitzt und dann, zur Ueberführung des Eisenoxyduls in Oxyd, mit einer genügenden Menge von Salpetersäure oder einer Auflösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure versetzt. Die Trennung des Eisens von Zink und Mangan geschieht mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat (S. 93), wobei zu berücksichtigen ist, dass der Eisenoxydniederschlag stets noch merkliche Mengen von Zinkoxyd enthält. Der filtrirte und unvollständig ausgewaschene Niederschlag wird daher wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Trennung wiederholt [1]).

Zur Bestimmung des Eisens in dem Niederschlage löst man denselben in Chlorwasserstoffsäure und titrirt mit Zinnchlorür (S. 95).

Zur Trennung des Zinks von Mangan säuert man das Filtrat stark mit Essigsäure an und fällt die heisse Lösung mit Schwefelwasserstoffgas. Das Schwefelzink wird im Wasserstoffstrome geglüht und gewogen (S. 9).

In der von Zink abfiltrirten Flüssigkeit kann das Mangan, nach Neutralisation mit Ammoniak, durch Schwefelammonium ausgeschieden werden (S. 93).

Bei Gegenwart von Kalk und Magnesia werden dieselben in der abfiltrirten Flüssigkeit nach S. 93 bestimmt.

---

[1]) Die Trennung des Eisenoxyds von Zinkoxyd, durch Fällung des ersteren mit Ammoniak, kann nach den Versuchen von Hampe und Fraatz (Zeitschr. für Berg-, Hütten- und Salinenwesen, **25**) und nach meinen Erfahrungen als eine quantitative Methode nicht Anwendung finden.

Handelt es sich bei der Analyse der Zinkblende nur um die Bestimmung des Zinks, so verfährt man folgendermassen.

Man löst circa 0,5 g der fein zerriebenen Zinkblende in concentrirter Chlorwasserstoffsäure (etwa 10 CC.), verdünnt mit Wasser (circa 25 CC.) und leitet Schwefelwasserstoffgas ein, bis die Flüssigkeit stark darnach riecht. Die Schwefelmetalle werden abfiltrirt und zuerst mit Schwefelwasserstoffwasser, welchem man etwas Chlorwasserstoffsäure zufügt, und dann mit reinem Schwefelwasserstoffwasser vollständig ausgewaschen und das Filtrat eingedampft. Wenn die grösste Menge der Flüssigkeit verdampft, das vorhandene Schwefelwasserstoffgas also ausgetrieben ist, versetzt man, zur Oxydation des Eisens, mit einer Auflösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure und verdampft bis zur Trockne. Den Rückstand oxydirt man zunächst mit Bromwasser (S. 88), übergiesst mit der 6—7fachen Menge der abgewogenen Substanz an Kaliumoxalat (1 : 3), digerirt kurze Zeit und bringt den Rest von Eisenoxyd durch Erwärmen mit verdünnter Essigsäure in Auflösung. Bei einer genügenden Menge von Kaliumoxalat resultirt eine klare, mehr oder weniger grün gefärbte Flüssigkeit; ist die Menge an Kaliumoxalat ungenügend, so ist dieselbe in Folge Ausscheidung von Zinkoxalat getrübt. Man fügt dann noch so viel Kaliumoxalat hinzu, bis eine klare Auflösung entsteht [1]), bringt den Inhalt der Schale in ein Becherglas, verdünnt mit Wasser bis auf etwa 40—50 CC., erhitzt zum Kochen und fügt unter Umrühren ein gleiches Volumen concentrirte Essigsäure hinzu. Der Niederschlag ist Zinkoxalat, welcher, wie S. 8 angegeben, ausgewaschen und bestimmt wird.

Bei Gegenwart von Mangan geht die ganze Menge desselben in den Zinkniederschlag über (S. 81); das erhaltene Zinkoxyd ist dann mehr oder weniger braun gefärbt. Zur Bestimmung desselben ermittelt man zunächst das Gewicht von Manganoxyd und Zinkoxyd und bestimmt entweder das

---

[1]) Bei Gegenwart von Kalk bleibt dieser als Calciumoxalat ungelöst zurück. Man filtrirt dann ab, wäscht auf Zusatz von Kaliumoxalat aus und verfährt mit dem Filtrate, wie angegeben.

Manganoxyd maassanalytisch (S. 82), oder man digerirt den gewogenen Niederschlag mit concentrirtem Ammoniak auf Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat, filtrirt das Manganoxyd ab, wäscht mit Ammoniak vollkommen aus und führt dasselbe durch Glühen in Oxydoxydul (Mn_3O_4) über, dessen Gewicht bestimmt wird.

Enthält die Blende, was selten der Fall ist, Magnesia, so ist dieselbe in dem erhaltenen Zinkoxyd als Oxyd vorhanden. Man löst dann in Chlorwasserstoffsäure, versetzt mit Ammoniak im Ueberschuss und säuert dann mit Essigsäure stark an. Aus dieser Flüssigkeit wird das Zink, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, als Schwefelzink gefällt (S. 8).

Anstatt das Zink gewichtsanalytisch zu bestimmen, wird dasselbe häufig auch maassanalytisch bestimmt [1]), was besonders dann zu empfehlen ist, wenn man gleichzeitig mehrere Zinkbestimmungen auszuführen hat. Von den hierzu vorgeschlagenen Methoden will ich nur die gebräuchlichste anführen, welche ganz gute Resultate liefert.

Setzt man zu einer ammoniakalischen Zinklösung eine Lösung von Schwefelnatrium, so entsteht bekanntlich ein weisser Niederschlag von Schwefelzink. Die Endreaction ermittelt man durch Bleipapier. Als solches wendet man am Besten Glanzpapier an, welches zur Herstellung von Visitenkarten dient und im Handel unter der Bezeichnung Polkapapier vorkommt. Zur Erzeugung der Endreaction bedient man sich einer an beiden Enden abgerundeten Glasröhre von ungefähr 25 cm Länge und 7 mm Durchmesser, mit welcher man die Flüssigkeit gut umrührt und nun durch Auflegen des Zeigefingers auf das obere Ende eine Quantität Flüssigkeit heraushebt. Setzt man das Rohr auf ein Stück Bleipapier auf und lässt die in der Röhre befindliche Lösung tropfenweise in das Glas zurückfliessen, so wird, sobald ein geringer

[1]) Hierzu wird die von dem basischen Eisenoxydniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, nach Versetzen mit Ammoniak in ganz geringem Ueberschuss, benutzt.

Ueberschuss von Schwefelnatrium vorhanden ist, auf dem Papier ein brauner Ring wahrnehmbar sein, welch' letzterer natürlich um so intensiver erscheint, je mehr Schwefelnatrium in der Flüssigkeit überschüssig vorhanden ist.

Enthält die zu titrirende Flüssigkeit einen grossen Ueberschuss von Ammoniak, so tritt eine Umsetzung zwischen dem suspendirten Schwefelzink und dem Bleisalz ein, wodurch ein schwarzer Ring von Schwefelblei entsteht, ehe das Zink ausgefällt ist. Es ist daher geboten, das Ammoniak vor der Titrirung fast vollständig durch Erhitzen zu entfernen.

An Stelle des Bleipapiers kann man sich auch des Kobaltpapiers bedienen, welches durch Tränken von schwedischem Filtrirpapier mit Kobaltchloridlösung (0,35 g in 100 CC.) erhalten wird. Ist ein Ueberschuss von Schwefelnatrium vorhanden, so bildet sich nach dem Aufsaugen von einem Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit eine scharf begrenzte dunkle Färbung.

Um nach diesem Verfahren übereinstimmende Resultate zu erhalten, ist es nothwendig, stets eine gleich starke Reaction, sowohl bei der Titerstellung der Schwefelnatriumlösung, als bei Anwendung der letzteren zu erzeugen. Es kommt ferner hierbei der Grad der Verdünnung der zu titrirenden Lösung in Betracht, weshalb man Sorge tragen muss, dass diese, sowohl bei der Titerstellung, wie bei der eigentlichen Bestimmung, annähernd dieselbe ist.

Als Schwefelnatrium bedient man sich des krystallisirten Natriumsulfids ($Na_2S + 9H_2O$), dessen wässerige Lösung mit soviel Wasser verdünnt wird, dass 1 CC. derselben ungefähr 0,005 g Zink entspricht.

Der Titer dieser Flüssigkeit wird mit chemisch reinem Zink bestimmt. Man löst das Zink in einem schräg gestellten Becherglas in Salpetersäure, versetzt mit Ammoniak, bis der durch letzteres entstandene Niederschlag wieder gelöst wird, und titrirt, nach dem Verdünnen mit Wasser, mit Schwefelnatrium.

Wie schon erwähnt, müssen bei der Titerstellung genau dieselben Bedingungen eingehalten werden, wie bei der eigent-

lichen Analyse. Hat man nun z. B. in der Lösung einer Erzprobe ungefähr 50 Proc. Zink gefunden, so müssten zur Titerstellung der Schwefelnatriumlösung, angenommen, dass 1 g Zinkblende zur Bestimmung verwandt wurde, 0,49—0,50 g reines Zink gelöst, und die mit Ammoniak versetzte Flüssigkeit mit derselben Menge Wasser verdünnt werden, wie bei der Titrirung der Erzprobe.

Bestimmung des Schwefels. Die Zinkblende lässt sich sehr gut durch rauchende Salpetersäure oxydiren[1]), wenn man nur die Vorsicht gebraucht, die Säure zuerst einige Zeit in der Kälte einwirken zu lassen. Am zweckmässigsten verfährt man auf die Art, dass man die in einer bedeckten Porzellanschale befindliche Probe (etwa 0,5 g) nach dem Anfeuchten mit Wasser, tropfenweise mit rauchender Salpetersäure übergiesst, bis auf weiteres Hinzufügen keine weitere Einwirkung mehr sichtbar ist. Nach ein bis zweistündigem Stehen kann die Flüssigkeit schwach im Wasser- oder Sandbade erwärmt werden, was so lange fortgesetzt wird, als noch rothe Dämpfe auftreten. Man fügt dann tropfenweise Chlorwasserstoffsäure hinzu, erwärmt und dampft zur Trockne ab. Den Rückstand befeuchtet man mit Chlorwasserstoffsäure und löst in Wasser. In der von der Gangart abfiltrirten Flüssigkeit wird die Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt. Das geglühte Baryumsulfat muss mit Chlorwasserstoffsäure gereinigt werden (S. 3).

Galmei und Kieselzinkerz.

Bestandtheile: Zink (Cadmium), Kupfer, Blei (Arsen, Antimon), Eisen, Mangan, Kalk, Magnesia, Kohlensäure, Kieselsäure und Wasser.

Die Analyse kann wie die der Blende ausgeführt werden. Will man die Menge der Kieselsäure neben Sand oder Gangart bestimmen, so wird der ungelöst bleibende Rückstand mit Natriumcarbonat gekocht (S. 102).

---

[1]) Andere Methoden zur Bestimmung des Schwefels in Schwefelmetallen siehe: Analyse des Schwefelkies.

Da der Galmei seine Kohlensäure vollständig durch Glühen verliert, so hat man nicht nöthig, zur Bestimmung derselben die S. 25 angeführte Methode anzuwenden und kann in diesem Falle mit der Kohlensäure gleichzeitig der Wassergehalt des Galmei's ermittelt werden. Man wägt 1—2 g des Minerals in einem Porzellanschiffchen ab, schiebt dasselbe in ein Glasrohr von schwer schmelzbarem Glase, verbindet die Röhre mit einem vorher gewogenen Chlorcalciumrohr und dieses mit einem mit Natronkalk gefüllten Uförmigen Glasrohr. Nach dem starken Glühen der Substanz werden die beiden Röhren zurückgewogen und aus der Gewichtszunahme die Menge von Wasser und Kohlensäure berechnet.

Phosphorit.

Hauptbestandtheil: Calciumphosphat, mit Chlor- und Fluorcalcium (Jodcalcium); daneben geringe Mengen von Eisenoxyd (Manganoxyd), Thonerde (Magnesia), Alkalien und Wasser.

Ist der Phosphorit frei von Eisenoxyd, Thonerde und Magnesia, so löst man etwa 0,5 g in rauchender Chlorwasserstoffsäure, filtrirt die Gangart ab und dampft das Filtrat im Wasserbade ein, so dass der Rückstand noch feucht erscheint. Ist die Masse trocken geworden, so befeuchtet man mit wenigen Tropfen verdünnter Chlorwasserstoffsäure und fügt die 6—7fache Menge der abgewogenen Substanz an Kaliumoxalatlösung (1 : 3) hinzu. Hat sich das Calciumoxalat abgesetzt, so filtrirt man ab, wäscht mit heissem Wasser vollkommen aus (das Filtrat darf, auf Platinblech verdampft, keinen Rückstand hinterlassen) und bestimmt das Calcium als Oxyd (S. 1). In der von Calciumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Phosphorsäure nach Uebersättigen mit Ammoniak, auf Zusatz von Chlormagnesiumlösung (S. 16).

Bei Gegenwart von Eisenoxyd, Thonerde und Magnesia concentrirt man die von Calciumoxalat abfiltrirte Flüssigkeit auf etwa 25 CC., erhitzt zum Kochen und fügt ein gleiches Volumen Essigsäure hinzu. Der Niederschlag von Magnesiumoxalat wird, wie S. 4 angegeben, bestimmt. Zu der von

Magnesiumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit fügt man nach und nach Alkohol (von circa 95 Proc.) hinzu, so lange noch eine Fällung entsteht. Es wird hierdurch alles Eisen und alle Thonerde als Eisenoxydkalium- resp. Thonerdekaliumoxalat (mit dem grössten Theil des vorhandenen Kaliumoxalats) ausgeschieden. Man verfährt mit dem Niederschlage und mit dem Filtrate genau nach S. 100.

Zur Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde löst man den durch Alkohol hervorgebrachten Niederschlag auf dem Filter mit heissem Wasser und versetzt mit Ammoniak. In dem erhaltenen Niederschlage trennt man Thonerde von Eisenoxyd nach S. 99 (108).

Nach dem bisherigen Verfahren muss zur Bestimmung der Oxyde die Phosphorsäure vorher abgeschieden werden. Man dampft hierzu die chlorwasserstoffsaure Lösung zur Trockne und führt die Chloride durch wiederholtes Uebergiessen und Verdampfen mit Salpetersäure vollständig in Nitrate über. Den Rückstand übergiesst man mit rauchender Salpetersäure, fügt metallisches Zinn (die 6—8fache Menge der vorhandenen Phosphorsäure) hinzu und erwärmt die bedeckte Schale im Wasserbade, bis alles Zinn oxydirt ist. Es wird hierdurch die Phosphorsäure in Zinnphosphat, welches in Salpetersäure unlöslich ist, übergeführt. Man lässt den Niederschlag von Zinnphosphat und Zinnoxyd absitzen, filtrirt die mit Wasser verdünnte, klare Flüssigkeit ab, wäscht den Niederschlag durch Decantation mit salpetersäurehaltigem Wasser aus und verdampft das Filtrat zur Trockne. Da das Zinn gewöhnlich Kupfer enthält, so fällt man dasselbe aus der chlorwasserstoffsauren Lösung des Rückstandes mit Schwefelwasserstoff aus, oxydirt das Filtrat und fällt das Eisenoxyd und die Thonerde mit Ammoniak.

Kalk und Magnesia werden im Filtrate nach S. 93 bestimmt. — Bei Gegenwart von Mangan fällt dasselbe, wenn man nach dem ersten Verfahren operirt, mit dem Kalk als Oxalat nieder [1]). Das erhaltene Calciumoxyd ist dann mehr oder

---

[1]) Classen, Zeitschrift für analyt. Chemie **16**, 318.

weniger dunkel gefärbt. Die Bestimmung des Manganoxyds (Mn_2O_3) in dem geglühten Niederschlage geschieht am einfachsten nach S. 83.

Zur Bestimmung der Alkalien versetzt man die chlorwasserstoffsaure Lösung des Phosphorits mit Ammoniak, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht aus und verdampft, auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, zur Trockne. Nach Entfernung der Ammoniumsalze durch schwaches Glühen verfährt man zur Trennung der Magnesia und Bestimmung der Alkalien nach S. 38.

Bestimmung des Fluors. Die directe Bestimmung desselben neben Phosphorsäure in Verbindungen, die in Wasser unlöslich sind, ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden, weshalb man häufig das vorhandene Fluorcalcium aus der Differenz berechnet, indem man die Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure an Calcium bindet und den Rest des letzteren als Fluorcalcium betrachtet.

Eine directe Bestimmungsmethode des Fluors ist folgende:

Man mengt das feingepulverte Mineral mit Kieselsäure (wozu man die aus Silicaten abgeschiedene Kieselsäure benutzt) und Kaliumcarbonat und schmilzt bei schwacher Rothglühhitze [1]). Die wässerige Auflösung der Schmelze enthält alles Fluor als Fluorkalium, sowie Kaliumphosphat und -silicat. Aus dieser Flüssigkeit wird zuerst die Phosphorsäure durch Silbernitrat abgeschieden. Das Silberphosphat wird filtrirt, mit möglichst geringen Quantitäten Wasser ausgewaschen und im Filtrate der Ueberschuss von Silber durch Chlornatrium gefällt. Zur Trennung der noch in Lösung befindlichen Kieselsäure von Fluor versetzt man mit Ammoniumcarbonat, erwärmt längere Zeit im Wasserbade und dampft die von Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne. Die wässerige heisse Auflösung des Rückstandes enthält neben Fluorkalium immer noch eine geringe Menge von Kieselsäure. Um diese

[1]) Ein zu starkes Erhitzen ist der Flüchtigkeit der Fluoralkalimetalle wegen zu vermeiden.

abzuscheiden, fügt man etwas Natriumcarbonat und eine Auflösung von Zinkoxyd in Ammoniak in einigem Ueberschuss hinzu und verdampft im Wasserbade, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Ammoniak riecht. Das Zinksilicat wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und im Filtrat das Fluor als Fluorcalcium gefällt. Zu diesem Zwecke versetzt man die in einer Platin- oder Porzellanschale befindliche, zum Sieden erhitzte Flüssigkeit mit einer Auflösung von Chlorcalcium und setzt das Kochen noch einige Zeit hindurch fort. Die Flüssigkeit wird nicht eher filtrirt, bis dieselbe vollständig klar erscheint, und der Niederschlag durch Decantation mit heissem Wasser ausgewaschen. Am Besten übergiesst man den Niederschlag mit Wasser, kocht auf, filtrirt die klare Lösung ab und wiederholt das Kochen mit Wasser so lange, bis der Niederschlag vollkommen ausgewaschen ist, erst dann spült man denselben auf das Filter.

Der durch Chlorcalcium hervorgebrachte Niederschlag ist ein Gemenge von Fluorcalcium und Calciumcarbonat (entstanden durch Einwirkung des zugefügten Natriumcarbonat auf Chlorcalcium). Um letzteres von dem Fluorcalcium zu trennen, glüht man den trocknen Niederschlag im Platintiegel und übergiesst ihn nach dem Erkalten mit Essigsäure. Ist alles Calciumcarbonat gelöst, so dampft man, zur Verjagung der Essigsäure, im Wasserbade zur Trockne und entfernt das Calciumacetat durch Auswaschen mit Wasser. Das jetzt zurückbleibende reine Fluorcalcium wird nochmals geglüht und gewogen.

Bestimmung des Chlors. Dasselbe wird in der salpetersauren Lösung von ungefähr 5 g Phosphorit als Chlorsilber bestimmt. Beim Erwärmen mit Salpetersäure ist zu berücksichtigen, dass, wenn man die Flüssigkeit stärker erhitzt oder beim Lösen verdunstet, Chlorwasserstoffsäure ausgetrieben wird.

Bestimmung des Jods. Manche Phosphorite enthalten geringe Mengen von Jodcalcium. Zur Bestimmung des Jods erhitzt man circa 100 g Substanz in einer 500 CC. fassenden Retorte mit etwa 100 CC. concentrirter Schwefelsäure und leitet die Dämpfe in verdünnte Kalilauge. Nach ungefähr halb-

ständigem Kochen des Retorteninhaltes ist alles Jod als Jodkalium im Destillate vorhanden. Man säuert letzteres mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure an und fällt das Jod auf Zusatz von Palladiumchlorür oder Palladiumnitrat als Palladiumjodür (PdJ_2). Das Palladiumjodür wird nach 48 Stunden auf einem bei 80° C. getrockneten und gewogenen Filter filtrirt, mit warmem Wasser ausgewaschen und bei 80° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. Man kann auch den Niederschlag glühen und aus dem rückständigen Palladium das Jod berechnen.

Bestimmung der Phosphorsäure. Bei der Werthbestimmung von Phosphoriten handelt es sich in den meisten Fällen nur um Bestimmung der vorhandenen Phosphorsäure. Enthält der Phosphorit Eisenoxyd etc. beigemengt, so zieht man vor, die Phosphorsäure in einer besonderen Portion entweder gewichtsanalytisch oder maassanalytisch zu bestimmen.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung verwendet man 0,2—0,3 g Substanz, welche durch Digeriren mit rauchender Chlorwasserstoffsäure in Lösung gebracht wird. Ist die Zersetzung beendet, so dampft man die Lösung im Wasserbade ein, befeuchtet mit Salpetersäure, dampft wieder trocken und löst den Rückstand, nachdem derselbe auf Zusatz von etwas Salpetersäure erwärmt wurde, in Wasser.

In dieser nöthigenfalls vorher filtrirten Flüssigkeit wird die Phosphorsäure durch Ammoniummolybdat gefällt und genau wie S. 17 angegeben, als Magnesiumpyrophosphat bestimmt.

Die Phosphorsäure lässt sich fast ebenso genau auch maassanalytisch bestimmen, und wird die nachfolgende Methode durchweg in der Praxis angewandt. Die Methode basirt auf der Fällbarkeit der in essigsaurer Lösung befindlichen Phosphate durch Uranacetat. Der Punkt, wann alle Phosphorsäure in Uranoxydphosphat übergeführt ist, wird durch Kaliumeisencyanür, welches mit Uransalzen einen rothbraunen Niederschlag von Uraneisencyanür erzeugt, ermittelt. Zur Ausführung der Methode dienen folgende Lösungen:

1) eine Auflösung von Uranacetat in Wasser. Man löst

ungefähr 38 g krystallisirtes Uranacetat in Wasser, fügt etwa 5 CC. concentrirte Essigsäure hinzu und verdünnt auf 1 Liter. 1 CC. dieser Flüssigkeit entspricht annähernd 0,005 g Phosphorsäure. Da die Lösung beim Stehen basische Salze ausscheidet, so wird dieselbe erst nach einigen Tagen filtrirt und dann die Titerstellung vorgenommen;

2) eine Lösung von Natriumacetat, welche man durch Auflösen von 100 g Natriumacetat in 900 CC. Wasser und Hinzufügen von 100 CC. Essigsäure vom spec. Gewicht 1,04 erhält;

3) eine Auflösung von neutralem Calciumphosphat ($Ca_3P_2O_8$), welche zur Titerstellung der Uranlösung dient. Früher benutzte man hierzu eine Auflösung von Natriumphosphat [1]. Nähere Versuche [2] haben indess gezeigt, dass, wenn die Uranlösung zur Bestimmung der an Calcium gebundenen Phosphorsäure benutzt wird, auch zur Titerstellung derselben ein Kalksalz angewendet werden muss, indem der Gehalt an Phosphorsäure in Lösungen von Calciumphosphat in allen den Fällen zu niedrig ausfiel, wo der Titerstellung der Uranlösung das Natriumphosphat zu Grunde gelegt wurde. Dieses Verhalten findet seine Erklärung darin, dass sich mit dem Uranphosphat stets eine geringe Menge von Calciumphosphat niederschlägt.

Die Calciumphosphatlösung wird dargestellt, indem man ungefähr 5,5 g trockenes neutrales Calciumphosphat in möglichst wenig Salpetersäure löst (den Ueberschuss event. abdampft) und die Lösung mit Wasser zu 1 Liter verdünnt.

Den wirklichen Gehalt dieser Flüssigkeit an Phosphorsäure kann man nun entweder durch Fällen von 50 CC. derselben mit Molybdänlösung oder einfacher dadurch bestimmen, dass man eine gleiche Menge in einer Platinschale auf Zusatz von etwas Ammoniak verdampft, den Rückstand glüht und das Gewicht derselben bestimmt. Aus dem erhaltenen $Ca_3P_2O_8$ wird die Phosphorsäure berechnet.

---

[1] Diese Flüssigkeit enthielt 10,087 g krystallisirtes Natriumphosphat im Liter.

[2] Abesser, Märker und Jani. Ueber die Methoden der Phosphorsäure-Bestimmung, Zeitschrift für analytische Chemie **12.** 239.

Um den Wirkungswerth der Uranlösung festzustellen, versetzt man 50 CC. der obigen Calciumphosphatlösung mit 10 CC. Natriumacetat und lässt zu der kalten Flüssigkeit so viel Uranacetat aus der Bürette hinzufliessen, bis fast alle Phosphorsäure als Uranoxydphosphat gefällt ist[1]). Die Flüssigkeit wird jetzt aufgekocht und ein Tropfen derselben auf einer Porzellanplatte mit gepulvertem Blutlaugensalz (oder einem Tropfen frisch bereiteter Lösung desselben) zusammengebracht. Die geringste Menge von überschüssiger Uranlösung wird durch eine röthlichbraune Färbung des Pulvers oder der Blutlaugensalzlösung angezeigt. Nach Eintritt dieser Reaction werden die verbrauchten Cubikcentimeter Uranlösung abgelesen und hieraus der Titer der Lösung berechnet.

Bei Anwendung dieser Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphaten ist es nothwendig, dass man die Probe unter denselben Bedingungen (Verdünnung der Phosphorsäurelösung etc.), wie die Titerstellung ausführt.

Den Phosphorit löst man entweder in rauchender Chlorwasserstoffsäure oder in 5procentiger Schwefelsäure[2]) und entfernt, bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure, die überschüssige Säure fast vollständig durch Abdampfen, so dass nach dem Verdünnen mit Wasser noch eine klare Lösung entsteht. Den Rest der Chlorwasserstoffsäure stumpft man mit Ammoniak ab (wobei ein Ueberschuss sehr zu vermeiden ist) und löst den hierdurch entstandenen Niederschlag auf Zusatz von Essigsäure. Schliesslich fügt man 10 CC. Natriumacetat hinzu, bringt die Flüssigkeit durch Verdünnen mit Wasser auf dasselbe Volumen wie bei der Titerstellung und verfährt genau, wie dort angegeben.

---

[1]) Wie viel Uranlösung hierzu erforderlich ist, bestimmt man durch einen Vorversuch.

[2]) Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Phosphoriten, welche bedeutendere Mengen von Eisen oder Thonerde enthalten, empfiehlt es sich, 5procentige Schwefelsäure anzuwenden. Man filtrirt den aus Gips, Kieselsäure, Eisenoxyd etc. bestehenden Rückstand ab, wäscht mit Wasser aus, macht das Filtrat mit Ammoniak oder Natronlauge alkalisch und versetzt mit Essigsäure bis zur sauren Reaction.

Boronatrocalcit.

Bestandtheile: Kalk, Natron, Borsäure und Wasser, oft mit Chlorkalium, Chlornatrium und Natriumsulfat.

Bestimmung der Oxyde. Zur Bestimmung derselben ist es nothwendig, die Borsäure vorher zu verflüchtigen. Man übergiesst eine gewogene Menge der Substanz mit Fluorwasserstoffsäure und digerirt einige Zeit im Wasserbade. Nach dem Erkalten fügt man vorsichtig tropfenweise concentrirte Schwefelsäure hinzu und erhitzt allmälich, bis sämmtliche überschüssige Schwefelsäure verjagt ist. Hierdurch wird alle Borsäure als Borfluorid verflüchtigt und werden die Basen in Sulfate umgewandelt.

Statt der Flusssäure kann man sich auch des Fluorammoniums bedienen, mit welchem man die Substanz innig mengt und nach Zusatz von concentrirter Schwefelsäure allmälich erhitzt.

Die Sulfate werden in Chlorwasserstoffsäure gelöst und der Kalk aus der mit Ammoniak neutralisirten Flüssigkeit als Calciumoxalat abgeschieden (S. 1).

Die Bestimmung der Alkalien wird ausgeführt, indem man das Filtrat von Calciumoxalat zur Trockne bringt und den Rückstand von Natrium- und Kaliumsulfat bestimmt, wobei zu berücksichtigen ist, dass zur Zersetzung der Hydrosulfate schliesslich auf Zusatz von Ammoniumcarbonat geglüht werden muss (S. 31).

Kali neben Natron bestimmt man nach S 36.

Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure werden in der salpetersauren Auflösung wie gewöhnlich als Chlorsilber (S. 6) und Baryumsulfat (S. 2) bestimmt.

Bestimmung der Borsäure als Borfluorkalium. Die chlorwasserstoffsaure Auflösung des Minerals neutralisirt man mit Ammoniak und fällt die erwärmte Flüssigkeit durch Ammoniumcarbonat in einigem Ueberschuss. Hat sich das Calciumcarbonat vollständig abgesetzt, so filtrirt man dasselbe ab und wäscht mit Wasser aus. Das Filtrat wird auf Zusatz

von Kalihydrat (auf 1 Thl. der borsauren Verbindung 1 1/2 Thl. Kalihydrat) durch Abdampfen concentrirt, dann so viel Fluorwasserstoffsäure hinzugefügt, dass beim Erwärmen Dämpfe derselben entweichen, und schliesslich im Wasserbade zur Trockne gebracht. Extrahirt man den Rückstand mit einer Auflösung von Kaliumacetat, welche 20 Proc. von letzterem gelöst enthält, so bleibt alles Borfluorkalium ungelöst zurück. Dasselbe wird auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter filtrirt, zuerst mit der Auflösung von Kaliumacetat so lange ausgewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von Chlorcalcium nicht mehr getrübt wird, dann das Kaliumacetat durch Auswaschen mit starkem Alkohol verdrängt.

Das Borfluorkalium wird bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. $2KBFl_4 : B_2O_3 = 252{,}2 : 69{,}88$.

Der Wassergehalt des Boronatrocalcits wird am Besten auf die Art bestimmt, dass man eine abgewogene Menge desselben mit einer gewogenen Quantität von frisch geglühtem Bleioxyd mengt und erhitzt.

Boracit.

Enthält Magnesiumborat neben Chlormagnesium.

Zur Trennung der Magnesia von der Borsäure schmilzt man das Mineral mit dem vierfachen Gewicht von Kaliumcarbonat und laugt die Schmelze mit Wasser aus.

Die hierbei zurückbleibende Magnesia kann entweder, nach dem Auswaschen mit heissem Wasser, als solche gewogen oder, was vorzuziehen ist, in Magnesium-Ammoniumphosphat übergeführt werden (S. 3).

Die Borsäure wird im Filtrate wie vorhin, das Chlor in einer besonderen Menge der salpetersauren Lösung als Chlorsilber, bestimmt (S. 6).

Enthält der Boracit Wasser (Stassfurthit), so kann dieses, wie bei Boronatrocalcit angegeben, bestimmt werden.

Analyse der Silicate.

Die kieselsauren Verbindungen lassen sich durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Säuren in zwei Gruppen bringen; man unterscheidet nämlich Silicate, welche durch Säuren zersetzt, und solche, welche durch Säuren nicht aufgeschlossen werden.

Zu der ersteren Gruppe gehören z. B.:

Allophan, Analcim, Botryolith, Brewsterit, Chabasit, Cronstedtit, Datholith, Dioptas, Elaeolith, Gadolinit, Gehlinit, Helvin, Kieselwismutherz, Kieselzinkerz, Lievrit, Meerschaum, Mellinit, Mesotyp, Nephelin, Okenit, Orthit, Pectolith, Wernerit.

Zu den durch Säuren nicht zersetzbaren Silicaten gehören:

Albit, Andalusit, Augit, Axinit, Beryll, Bimsstein, Chlorit, Cyanit, Dialag, Dichroit, Euklas, Feldspath, Kali- und Magnesia-Glimmer, Granat, Karpholit, Labrador, Mangankiesel, Oligoklas, Pechstein, Perlstein, Petalit, Pinit, Serpentin, Sillimanit, Speckstein, Talk, Turmalin, Vesuvian.

Bestimmung der Kieselsäure in den durch Säuren zersetzbaren Silicaten.

Zur Zersetzung wendet man gewöhnlich Chlorwasserstoffsäure, selten Salpetersäure (so z. B. bei Bleioxyd- oder Silberoxydhaltigen Silicaten) oder concentrirte Schwefelsäure (vorzüglich zur Aufschliessung von Thonerdesilicaten) an. Ehe man indess zur eigentlichen Analyse übergehen kann, ist es nothwendig, das Silicat äusserst fein zu pulvern und nachher zu trocknen. Gewöhnlich kann man letzteres durch Erhitzen der Probe im Luftbade bei 100° C. bewirken. Verliert das Silicat aber bei dieser Temperatur schon gebundenes Wasser, so nimmt man das Trocknen bei niedriger Temperatur oder über concentrirter Schwefelsäure vor.

Man bringt nun eine abgewogene Menge des Pulvers in eine Platin- oder Porzellanschale, befeuchtet dasselbe gleichmässig mit Wasser, so dass ein dicker Brei entsteht, fügt

Chlorwasserstoffsäure hinzu und erwärmt im Wasserbade, indem man fortwährend mit dem Glasstabe umrührt. Gewöhnlich scheidet sich die Kieselsäure als Gallerte ab und man kann sich mit Hülfe des Glasstabes leicht überzeugen, ob noch unzersetztes, hartes Mineral vorhanden ist oder nicht. Hierbei ist indess zu berücksichtigen, dass, wenn dem Silicate Gangart (Quarz) oder auch durch Säure nicht zersetzbare Silicate beigemengt sind, der durch Reiben mit dem Glasstabe entstehende kreischende Ton auch hiervon herrühren kann.

Bei der Zersetzung des Minerals mit Chlorwasserstoffsäure wird der grösste Theil der Kieselsäure ausgeschieden (einige Silicate können sich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure vollständig lösen), während ein Rest in der Chlorwasserstoffsäure gelöst bleibt. Zur vollständigen Abscheidung der Kieselsäure verdampft man in allen Fällen die Masse im Wasserbade zur Trockne und erhitzt den Rückstand so lange, bis keine Chlorwasserstoffsäure mehr entweicht und derselbe vollständig staubig trocken erscheint. Enthält das zu untersuchende Silicat weder Eisenoxyd noch Thonerde, so kann man die im Wasserbade eingetrocknete Masse zweckmässig noch einige Zeit im Luftbade bei etwa 120° C. erhitzen.

In beiden Fällen wird der erkaltete Rückstand, zur Lösung der Oxyde, gleichmässig mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet und etwa eine halbe Stunde in dem bedeckten Gefässe erwärmt. Dann übergiesst man mit heissem Wasser, rührt einige Zeit um und filtrirt die Kieselsäure ab. Da die Kieselsäure die Poren des Filters verstopft, so ist es rathsam, dieselbe in der Schale vollständig durch Decantation mit heissem Wasser auszuwaschen und dann den Niederschlag auf's Filter zu spritzen.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit enthält, selbst wenn das Trocknen des Rückstandes bei 120° C. bewirkt wurde, neben den Oxyden, immer noch geringe Mengen von Kieselsäure gelöst. Bei genauen Analysen muss daher das Filtrat nochmals verdampft und der Rückstand wie vorhin behandelt werden.

Nach dem Trocknen des Niederschlags wird die Kiesel-

säure geglüht und gewogen. Zu diesem Zwecke wickelt man den Niederschlag in das Filter ein und erhitzt denselben zuerst in einem Platintiegel über der gewöhnlichen Gaslampe, bis das Papier verkohlt ist (S. 5), dann stark über dem Gebläse. Zeigt sich nach dem Glühen der Inhalt von unverbrannter Papierkohle geschwärzt, so wird das Erhitzen in dem halb zugedeckten Tiegel über der einfachen Gaslampe fortgesetzt, bis der Inhalt rein weiss erscheint. Das Glühen der Kieselsäure über dem Gebläse darf nur in dem gut verschlossenen Tiegel geschehen, indem sonst durch den starken Luftzug leicht bedeutende Mengen der Kieselsäure fortgeführt werden.

In allen Fällen muss man sich überzeugen, ob die erhaltene Kieselsäure rein ist, oder ob dieselbe noch unzersetztes Mineral enthält. Dies geschieht am einfachsten, indem man einen Theil des Niederschlages mit Fluorwasserstoffsäure oder mit Fluorammonium erhitzt, wobei kein Rückstand bleiben darf[1]). Wird ein Rückstand erhalten, so behandelt man den ganzen Niederschlag auf gleiche Art, erwärmt den Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure und fügt diese Lösung der chlorwasserstoffsauren Auflösung hinzu.

Die Bestimmung der Kieselsäure neben Quarz wurde bereits S. 102 beschrieben.

Gang der Analyse der durch Säuren zersetzbaren Silicate.

Natrolith (Mesotyp).

Silicat von Thonerde, Natron mit Wasser, bisweilen mit kleinen Mengen von Eisenoxyd und Kalk.

---

[1]) Einzelne Silicate enthalten Titansäure, welche mit der Kieselsäure ausgeschieden wird, vorausgesetzt, dass man den erhaltenen Abdampfungsrückstand nicht mit zu viel Chlorwasserstoffsäure versetzt hat, in welchem Falle die Titansäure grösstentheils in Auflösung geht. Zur Bestimmung der Titansäure schmilzt man den nach Behandeln mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammonium erhaltenen Rückstand mit Kaliumhydrosulfat, löst die Schmelze in Wasser, filtrirt nöthigenfalls ab und fällt die Titansäure durch anhaltendes Kochen des Filtrats, indem man einen Strom

Man behandelt das fein gepulverte, bei 100° C. getrocknete Mineral mit Chlorwasserstoffsäure und verfährt genau, wie oben angegeben.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit erhitzt man zum Kochen und fügt zur Fällung von Thonerde und Eisenoxyd kohlensäurefreies Ammoniak in geringem Ueberschusse hinzu. Dann setzt man das Erhitzen in dem bedeckten Gefässe so lange fort, bis die Flüssigkeit nur noch schwach nach Ammoniak riecht, filtrirt den Niederschlag von Thonerde und Eisenoxyd sofort ab, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet und glüht [1]).

Ist die Menge von Kalk in dem Mesotyp einigermaassen bedeutend, so ist der Thonerdeniederschlag nicht ganz rein. Man säuert dann die mit Ammoniak gefällte Flüssigkeit mit Essigsäure an und neutralisirt die überschüssige Säure mit Ammoniak, so dass die Lösung noch schwach sauer reagirt. Oder man giesst die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit durch's Filter ab, löst den Niederschlag wieder in Chlorwasserstoffsäure, verdünnt stark mit Wasser und wiederholt die Fällung.

Die gewogene Thonerde enthält alles Eisenoxyd und gewöhnlich noch geringe Mengen von in Lösung gegangener Kieselsäure. Man digerirt den Niederschlag mit rauchender Chlorwasserstoffsäure, entfernt den Ueberschuss durch Abdampfen und bestimmt das Eisen in der von Kieselsäure

---

von Kohlensäure durchleitet und das verdunstende Wasser ersetzt. Die Titansäure wird mit Wasser ausgewaschen und unter Zusatz von etwas festem Ammoniumcarbonat geglüht. Ist ein Theil der Titansäure in die chlorwasserstoffsaure Lösung des Rückstandes übergegangen, so befindet sich dieselbe in dem durch Ammoniak entstandenen Thonerde- oder Eisenoxydniederschlage. Man schmilzt dann letzteren mit Kaliumhydrosulfat, löst die Schmelze in kaltem Wasser und leitet in das Filtrat, zur Reduction des vorhandenen Eisenoxyds zu Oxydul, Schwefelwasserstoffgas ein. Nach vollendeter Reduction wird in der Flüssigkeit die Titansäure, wie oben angegeben, gefällt.

[1]) Ein zu starkes Glühen ist bei Gegenwart von Eisenoxyd zu vermeiden, da letzteres hierdurch unlöslich und die nachherige Trennung von Thonerde erschwert wird.

abfiltrirten Flüssigkeit maassanalytisch (nach Seite 76 oder Seite 95).

Der Kalk wird in der von Thonerde abfiltrirten Lösung auf Zusatz von Ammoniumoxalat als Calciumoxalat abgeschieden und durch Glühen in Calciumoxyd übergeführt (S. 1). Je nach der Menge von Kalk kann leicht etwas Alkali in den Niederschlag übergehen. Zur Abscheidung von ganz reinem Calciumoxalat ist es deshalb nöthig, den Niederschlag nach dem Filtriren wieder in Chlorwasserstoffsäure zu lösen und nochmals zu fällen.

Das Filtrat enthält nunmehr neben den Ammoniaksalzen das Natrium als Chlornatrium. Man verdampft dasselbe in einer Platin- oder Porzellanschale zur Trockne, entfernt die Ammoniaksalze durch schwaches Glühen und bestimmt das Chlornatrium, indem man den erhaltenen Rückstand in einen gewogenen Platintiegel bringt und denselben bei aufgelegtem Deckel schwach glüht (S. 18).

Der Wassergehalt des Mesotyps wird ermittelt, indem man das bei 100 ° C. getrocknete Pulver im Platintiegel bis zum constanten Gewicht glüht. Es ist zweckmässig, hierzu gröbliches Pulver oder kleine Stückchen des Minerals zu verwenden, da feines Pulver leicht durch den Luftzug der Lampe fortgerissen wird.

Prehnit.

Wasserhaltiges Thonerde-Kalksilicat, gewöhnlich mit variirenden Mengen von Eisenoxyd, Manganoxydul und Alkalien.

Die Analyse kann, wie die des Natroliths ausgeführt werden, nur ist hierbei eine zweimalige Ausfällung der Thonerde und des Kalks unbedingt erforderlich.

Da der Prehnit gewöhnlich nur geringe Mengen von Manganoxydul enthält (bis 0,3 Proc.), so kann dieses in der von Calciumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit auf Zusatz von einigen Tropfen Schwefelammonium als Schwefelmangan gefällt werden (S. 12).

Das Filtrat von Schwefelmangan wird mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, erhitzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt. Die Alkalien bestimmt man in dem Filtrate, wie gewöhnlich.

Bei der Wasserbestimmung ist zu berücksichtigen, dass manche, organische Substanzen enthaltende Varietäten des Prehnits, sich beim Erhitzen schwärzen und nach und nach weiss brennen. In diesem Falle muss das Wasser durch directe Wägung desselben bestimmt werden (S. 29).

Will man die vorhandenen organischen Substanzen direct bestimmen, so kann dies nach einer weiter unten angegebenen Methode geschehen, indem man eine gewogene Menge des Minerals mit Kupferoxyd gemengt in einem Strome von Sauerstoffgas erhitzt und die gebildete Kohlensäure wägt.

Datolith.

Wasserhaltiges Kalksilicat mit Calciumborat, bisweilen mit Thonerde und Magnesia.

Man behandelt das fein geriebene und getrocknete Mineral, wie bei Natrolith angegeben, und bestimmt in der von Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit zuerst die Thonerde mit kohlensäurefreiem Ammoniak. Die gefällte Thonerde ist stets borsäurehaltig. Um die Borsäure zu entfernen, übergiesst man den trockenen Niederschlag im Platintiegel mit Fluorwasserstoffsäure oder mengt denselben mit Fluorammonium, fügt einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure hinzu und erhitzt, wodurch die Borsäure als Borfluorid vollständig verflüchtigt wird. Zur Verjagung der Schwefelsäure setzt man das Erhitzen noch einige Zeit auf Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat fort.

Der Kalk wird in der von Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit als Calciumoxalat abgeschieden (S. 1) und die Magnesia in dem Filtrat als Ammonium-Magnesiumphosphat gefällt (S. 3).

Die Borsäure wird gewöhnlich aus dem Verlust berechnet.

Will man dieselbe direct bestimmen, so mengt man eine gewogene Menge des Silicats mit der vierfachen Menge von Kaliumcarbonat und schmilzt. Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht, der filtrirte Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen und in dem Filtrat Kieselsäure, Thonerde und Kalk durch Ammoniumcarbonat und die letzten Reste von Kieselsäure mit Zinkoxydammoniak abgeschieden. (Siehe S. 130.) Die schliesslich erhaltene, von Kieselsäure, Thonerde und Kalk vollständig befreite Lösung wird mit Fluorwasserstoffsäure übersättigt und zur Trockne verdampft. Behandelt man den Rückstand mit einer 20procentigen Lösung von Kaliumacetat, so bleibt das Bor als Borfluorkalium zurück, welches, wie S. 134 angegeben wurde, als solches bestimmt wird.

Der Wassergehalt des Datoliths wird, wie bei Natrolith angegeben, bestimmt.

Olivin.

Eisenoxyd-Magnesiumsilicat.

Das getrocknete Mineral wird mit Chlorwasserstoffsäure digerirt und die Kieselsäure wie gewöhnlich abgeschieden. Der Rückstand darf indess nur im Wasserbade bis zur staubigen Trockne erhitzt werden, indem beim stärkeren Erhitzen ein Theil des Eisenoxyds nach dem Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure ungelöst zurückbleibt. Das Filtrat wird zur Ueberführung des Eisenoxyduls in Oxyd mit Salpetersäure oder auf Zusatz von gepulvertem Kaliumchlorat erwärmt und das Eisenoxyd aus der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit durch Ammoniak gefällt (S. 15).

In der von Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Magnesia durch Natrium-Ammoniumphosphat (S. 3). Enthält der Olivin Thonerde, so repräsentirt der gewogene Eisenniederschlag das Gewicht von Eisenoxyd und Thonerde. Man bestimmt dann in einer besonderen Menge das Eisen maassanalytisch (S. 76 oder 96).

Manche Olivine enthalten geringe Mengen von Kupfer, Zinn, Mangan und Nickel. Ist dies der Fall, so scheidet

man die beiden ersteren Metalle in der von Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff ab. Ist die Menge der erhaltenen Schwefelmetalle einigermaassen erheblich, so kann man dieselben mit einer Auflösung von Schwefelnatrium digeriren. Das Zinn wird dann in der filtrirten Flüssigkeit nach S. 57 bestimmt und das ungelöst zurückbleibende Schwefelkupfer als solches gewogen oder aus salpetersaurer Lösung electrolytisch gefällt (S. 50).

Bei Gegenwart von Mangan und Nickel dampft man die von dem Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade ein, oxydirt mit Bromwasser und fügt die 6—7fache Menge der abgewogenen Substanz an Kaliumoxalat hinzu. In der schliesslich erhaltenen klaren Flüssigkeit (S. 89) fällt durch Hinzufügen von Essigsäure (S. 90) mit dem Magnesiumoxalat alles Mangan und Nickel als Oxalate nieder. Man führt die Oxalate, nach Auswaschen mit einem Gemisch aus gleichen Volumen concentrirter Essigsäure, Alkohol und Wasser, in Oxyde über, löst in Salpetersäure und scheidet das Mangan electrolytisch ab (S. 49). Zur electrolytischen Fällung des Nickels übersättigt man die von Mangan befreite Lösung mit Ammoniak und verfährt genau nach S. 50. Die von Mangan und Nickel befreite Flüssigkeit kann noch zur Bestimmung der Magnesia benutzt werden (S. 3).

Anstatt dieses Verfahren anzuwenden, kann man auch Mangan und Nickel in der von Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit durch einige Tropfen Schwefelammonium fällen und die Magnesia im Filtrate bestimmen.

Behandelt man den Schwefelammonium-Niederschlag auf dem Filter mit einer Mischung von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoffwasser (S. 117), so geht das Mangan in Auflösung, welches wieder als Schwefelmangan gefällt und bestimmt werden kann. Das rückständige Schwefelnickel geht durch Glühen an der Luft in Nickeloxydul über, welches als solches gewogen wird (S. 14).

Lievrit.

Eisenoxyd-Eisenoxydul-Kalksilicat, gewöhnlich mit kleinen Mengen von Thonerde und Manganoxydul.

Man zersetzt das Mineral mit Chlorwasserstoffsäure und scheidet die Kieselsäure durch Eindampfen der Lösung ab. (Siehe Olivin S. 142.)

Das Filtrat von Kieselsäure wird zur Oxydation des Eisenoxyduls mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat erwärmt und das Eisenoxyd in der mit Natriumcarbonat neutralisirten Flüssigkeit auf Zusatz von Natriumacetat gefällt (S. 94).

Der Niederschlag enthält neben Eisenoxyd sämmtliche Thonerde und gewöhnlich noch eine geringe Menge von Kieselsäure. Zur Abscheidung der letzteren digerirt man den schwach geglühten und gewogenen Niederschlag mit rauchender Chlorwasserstoffsäure, dampft den Ueberschuss ab und filtrirt nach dem Verdünnen mit Wasser. Die Menge von Thonerde ergibt sich aus der Differenz, wenn man die erhaltene Kieselsäure, sowie die Gesammtmenge des Eisens auf Eisenoxyd berechnet, von dem gefundenen Gewicht in Abzug bringt.

Ist das Eisenoxyd durch zu starkes Glühen in Chlorwasserstoffsäure unlöslich geworden, so bringt man dasselbe dnrch Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat in Auflösung.

Die von Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man, zur Fällung des Kalks, mit Ammoniumoxalat (S. 1) und scheidet im Filtrat das Mangan, nach vorheriger Neutralisation mit Ammoniak, als Schwefelmangan ab (S. 12).

Wie die Analyse nach der von mir vorgeschlagenen Methode ausgeführt werden kann, ergibt sich leicht aus den voraufgegangenen Beispielen. Zur Bestimmung von Kalk und Mangan kann man z. B., wie bei der Analyse von Phosphorit angegeben, verfahren. Da der Lievrit einen Theil des Eisens als Oxydul enthält, so verwendet man zur Zersetzung desselben eine Auflösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure und verfährt, zur Abscheidung der Kieselsäure, wie oben ange-

geben. Eisenoxyd (Thonerde) können in der von Calciumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt werden.

Zur Bestimmung des Eisenoxyds neben Eisenoxydul kann man ähnlich, wie früher angegeben (Magneteisenstein S. 103), verfahren. Man löst das Mineral im Kohlensäurestrom in Chlorwasserstoffsäure, bringt die Lösung, ohne die Kieselsäure abzufiltriren, auf ein bestimmtes Volumen und bestimmt in der einen Hälfte das Eisenoxydul mit Kaliumbichromat (S. 79) und in dem Rest das Eisenoxyd mit Zinnchlorür (S. 95).

Zersetzt man das Mineral statt mit Chlorwasserstoffsäure mit concentrirter Schwefelsäure (siehe Chromeisenstein S. 108), so kann man nach dem Verdünnen mit Wasser in der einen Hälfte auch das Eisenoxydul mit Chamäleon bestimmen (S. 76).

Ultramarin.

Bestandtheile: Thonerde, Natron, Kieselsäure und Schwefel, in der Regel mit geringen Mengen Eisenoxyd, Kalk, Kali, Schwefelsäure und Chlor.

Man digerirt das vorher getrocknete Pulver mit Chlorwasserstoffsäure, wobei sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt und Kieselsäure nebst Schwefel ausgeschieden wird. Nach vollständiger Zersetzung wird die Kieselsäure, wie gewöhnlich, abgeschieden, und der Niederschlag von Kieselsäure und Schwefel geglüht, wodurch letzterer verflüchtigt wird.

In der von Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Schwefelsäure durch Chlorbaryum (S. 2) und in dem Filtrat den überschüssigen Baryt mit verdünnter Schwefelsäure.

Die Thonerde wird in der von Baryumsulfat abfiltrirten Lösung durch doppelte Fällung mit Ammoniak bestimmt und die in dem Niederschlage etwa noch vorhandene Kieselsäure nach S. 139 abgeschieden. Da bei Gegenwart von Schwefelsäure diese stets in den Thonerdeniederschlag übergeht, so muss derselbe stark geglüht werden (S. 30), wodurch das etwa

vorhandene Eisenoxyd in Chlorwasserstoffsäure unlöslich wird; dann schmilzt man, zur maassanalytischen Bestimmung des Eisens, den Niederschlag mit Kaliumhydrosulfat und filtrirt die nach dem Auflösen der Schmelze in Wasser zurückbleibende Kieselsäure ab oder nimmt die Bestimmung des Eisens in einer besonderen Menge der Substanz vor.

Zur Bestimmung des Kalks wird die von Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniumoxalat versetzt und das Calciumoxalat, wie S. 1 angegeben, in Carbonat oder Oxyd umgewandelt.

Das von dem Kalkniederschlage erhaltene Filtrat wird zur Bestimmung der Alkalien zur Trockne verdampft, der Rückstand zur Verjagung der Ammoniaksalze geglüht und die erhaltenen Sulfate gewogen (S. 39).

Bestimmung des Schwefels. Die Ueberführung des Schwefels in Schwefelsäure kann nach der S. 126 angegebenen Methode ausgeführt werden, oder man fügt zu dem feinen Ultramarinpulver etwas Kaliumchlorat und übergiesst mit Salpetersäure (circa 25 CC.) vom spec. Gewicht 1,36. Die mit einem Uhrglas oder Trichter bedeckte Schale wird im Wasser- oder Sandbade erwärmt und von Zeit zu Zeit etwas Kaliumchlorat zugegeben. Ist die Oxydation vollendet, so versetzt man nach dem Erkalten die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure und dampft im Wasserbade zur Trockne ab. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und die Schwefelsäure in der von Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit mit Chlorbaryum gefällt (S. 2).

Enthält die zu fällende Flüssigkeit noch unzersetztes Kaliumchlorat oder auch Nitrate, so ist das erhaltene Baryumsulfat mit Baryumchlorat oder Nitrat verunreinigt. Das Baryumchlorat lässt sich entfernen, wenn das geglühte Baryumsulfat mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt wird (S. 3); das Baryumnitrat wird durch Chlorwasserstoffsäure indess nur unvollständig entfernt.

Bei Anwendung jener Methode muss man daher Sorge tragen, dass die Nitrate vor der Fällung mit Chlorbaryum vollständig zersetzt sind. Dies lässt sich erreichen, wenn man

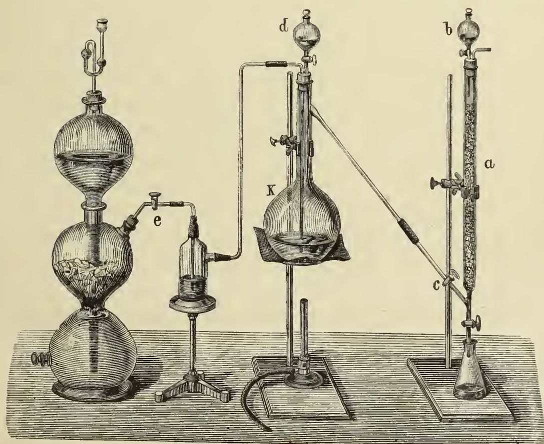
die salpetersaure Lösung wiederholt auf Zusatz von starker Chlorwasserstoffsäure im Wasserbade zur Trockne bringt.

Es muss selbstverständlich bei der Berechnung der Analyse die Menge von Schwefelsäure, welche als solche in der Substanz enthalten ist, von der durch Oxydation der Schwefelverbindung gebildeten in Abzug gebracht werden.

Will man die Menge von Schwefel bestimmen, welche beim Uebergiessen des Ultramarins als Schwefelwasserstoffgas entweicht, so führt man letzteres allein in Schwefelsäure über.

Zur Ausführung dieser Operation benutze ich den in Fig. 22 abgebildeten Apparat. Der ungefähr 500 CC. fassende

Fig. 22.



Siedekolben *K* steht einerseits mit einem Kohlensäureentwickelungs-Apparate und andererseits mit der mit Glasperlen gefüllten Absorptionsröhre *a* in Verbindung. Letztere, welche

durch eine Bürette mit seitlichem Zuflussrohr ersetzt werden kann, ist etwa 60 cm lang und 2 cm weit. Der Scheidetrichter *b* ist mit einer Auflösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure und der Scheidetrichter *d* mit Chlorwasserstoffsäure gefüllt. Zur Absorption der bei der Zersetzung frei werdenden Bromdämpfe ist die zweite Durchbohrung des auf *a* befestigten Kork- (nicht Gummi-)stopfens mit einem rechtwinklig gebogenen Glasrohr versehen (in der Zeichnung nur angedeutet), dessen Ende in einen mit verdünnter Natronlauge angefüllten Cylinder eben eintaucht.

Ist der Apparat zusammengesetzt, so bringt man zuerst die gewogene Probe Ultramarin und dann soviel Wasser in den Kolben *K*, dass das zum Einleiten von Kohlensäure bestimmte, rechtwinklig gebogene und bis auf den Boden des Kolbens gehende Glasrohr in dasselbe eintaucht. Dann lässt man aus dem am untern Ende zu einer Spitze ausgezogenen Scheidetrichter *b* tropfenweise Bromlösung (Auflösung von Brom in concentrirter Chlorwasserstoffsäure) in *a* einfliessen, so dass der untere verengte Theil der Röhre gefüllt wird, und öffnet allmälich den Hahn des Trichters *d*. Ist auf weiteren Zusatz von Chlorwasserstoffsäure keine Gasentwickelung mehr sichtbar, so wird der Inhalt des Kolbens langsam zum Kochen erhitzt, während man gleichzeitig den Glashahn bei *e* öffnet und einen continuirlichen Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit hindurchgehen lässt, bis alles Schwefelwasserstoffgas ausgetrieben ist. Letzteres wird durch das Brom vollständig in Schwefelsäure übergeführt. In dem Maasse, als dieses stattfindet, wird die in der Absorptionsröhre *a* befindliche Bromlösung entfärbt, welche man in ein unterstehendes Becherglas ablässt, und gleichzeitig durch Oeffnen des Glashahnes des Trichters *b* ersetzt. Damit alles Schwefelwasserstoffgas zu Schwefelsäure oxydirt wird, muss man dafür sorgen, dass die obere Hälfte der im Rohre *a* befindlichen Glasperlen während des ganzen Versuchs mit noch unzersetztem Brom befeuchtet ist, was leicht gelingt, wenn man die Bromlösung fortwährend tropfenweise ausfliessen lässt und gleichzeitig die im unteren Theile der Röhre angesammelte Flüssigkeit ablässt.

In keinem Falle darf sich soviel Flüssigkeit in *a* ansammeln, dass dieselbe beim eventuelen Zurücksteigen in *K* gelangen kann. Es ist dies auch schon deshalb zu vermeiden, weil sonst die Kohlensäure nicht im Stande ist, den Druck der in *a* befindlichen Flüssigkeit zu überwinden.

Nach beendigter Zersetzung spült man die Röhre mit Wasser aus, entfernt Brom und Chlorwasserstoffsäure durch Eindampfen und bestimmt die Schwefelsäure, wie gewöhnlich, mit Chlorbaryum (S. 2).

Der Chlorgehalt des Ultramarins wird in der salpetersauren Auflösung einer besonderen Probe bestimmt.

Eisenfrischschlacke.

Bestandtheile: Eisenoxydul, Eisenoxyd, metallisches Eisen, Manganoxydul, Kupferoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia, Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Titansäure.

Man zersetzt die feingepulverte, bei 100° C. getrocknete Schlacke mit Chlorwasserstoffsäure und scheidet die Kieselsäure, wie bei Natrolith angegeben, ab (S. 139). Bei Anwesenheit von Titansäure geht diese in den Kieselsäure-Niederschlag über. (Siehe S. 101.)

Die Methode der Analyse ergibt sich aus dem bei der Analyse der Eisenerze Gesagten, weshalb ich hierauf verweise.

Zur Bestimmung von Eisenoxydul neben -oxyd verwendet man eine besondere Menge, welche man am Besten durch concentrirte Schwefelsäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre zersetzt (S. 108). Bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure zur Lösung der Schlacke ist, wenn das vorhandene Eisenoxydul mit Chamäleon bestimmt werden soll, das S. 79 Gesagte zu beachten. In diesem Falle ist es jedenfalls zweckmässiger, das Eisenoxydul mit Kaliumbichromat zu bestimmen (S. 79).

Enthält die Schlacke metallisches Eisen, so bringt man zur Bestimmung desselben circa 5 g in eine kleine Platinschale und übergiesst mit einer Auflösung von krystallisirtem

Kupfersulfat [1]). Es wird hierdurch eine dem Eisen entsprechende Menge von metallischem Kupfer ausgeschieden [2]). Nach längerem Stehen und häufigem Umrühren wird das Kupfer nebst unzersetzter Schlacke abfiltrirt, mit Wasser vollständig ausgewaschen und der Rückstand zur Lösung des Kupfers mit Salpetersäure digerirt. Man fällt entweder das Kupfer electrolytisch (S. 50), oder entfernt die Salpetersäure durch Abdampfen und fällt in der mit Chlorwasserstoffsäure versetzten wässerigen Lösung des Rückstandes das Kupfer als Schwefelkupfer.

Enthält die Schlacke an und für sich Kupfer, so ist die entsprechende Menge Schwefelkupfer in Abzug zu bringen.

Es ist selbstverständlich, dass bei Gegenwart von metallischem Eisen, welches beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure als Eisenchlorür in Lösung geht, die Menge des letzteren bei Berechnung des direct bestimmten Eisenoxyduls berücksichtigt werden muss.

Die Bestimmung von Phosphorsäure und Schwefelsäure geschieht nach S. 99.

Kupfer- und Bleischlacken.

Bestandtheile: Eisenoxydul, Thonerde, Manganoxydul, Kupferoxyd, Bleioxyd, Baryt, Kalk, Magnesia, Alkalien, Kieselsäure, Schwefelsäure und Schwefel [3]).

Die Bestimmung der Oxyde lässt sich leicht nach der bei Psilomelan (S. 115) angeführten Methode ausführen. Man zersetzt die Schlacke entweder mit Salpetersäure, oder mit einer Auflösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure und scheidet die Kieselsäure, wie S. 139 angegeben, ab.

---

[1]) 10 g Kupfervitriol in 1 Liter Wasser.

[2]) $CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$.

[3]) Ausserdem können in diesen Schlacken enthalten sein: Arsen, Antimon, Wismuth, Zink, Kobalt, Nickel etc. In Betreff der Bestimmung dieser Körper verweise ich auf die Analyse von Weichblei und Schwarzkupfer.

Bei einiger Menge von Bleioxyd kann sich mit der Kieselsäure auch Chlorblei krystallinisch ausscheiden, welches durch Auswaschen mit Wasser nur langsam in Auflösung geht. In diesem Falle wird die rückständige Kieselsäure wiederholt mit Wasser ausgekocht und dann erst auf's Filter gebracht.

Bei Gegenwart von Baryum geht dasselbe als Sulfat in die Kieselsäure über. Man erwärmt dann den gewogenen Niederschlag mit Fluorwasserstoffsäure oder mengt mit Fluorammonium (S. 157) und verflüchtigt die Kieselsäure als Fluorid durch Erhitzen. Das rückständige Baryumsulfat wird gewogen und die Kieselsäure aus der Differenz gefunden.

Die von Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit verdampft man zur Trockne und führt die Oxyde in oxalsaure Salze über. Fällt man schliesslich auf Zusatz von Essigsäure, so erhält man die oxalsauren Verbindungen von Mangan, Kupfer, Blei (Wismuth, Zink, Kobalt, Nickel), Calcium und Magnesium; die überstehende Flüssigkeit enthält alles Eisen, die Thonerde und die geringen Mengen von Arsen und Antimon, welche direct durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas gefällt und nach S. 121 getrennt werden können. Eisenoxyd und Thonerde werden in der filtrirten Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt [1]) und wie S. 99 angegeben, bestimmt. Die oxalsauren Verbindungen von Mangan, Kupfer etc. führt man durch Glühen in Oxyde über, löst in Chlorwasserstoffsäure und fällt Kupfer und Blei mit Schwefelwasserstoffgas. Die Schwefelmetalle werden filtrirt, ausgewaschen, mit Salpetersäure oxydirt und Kupfer und Blei nach S. 41 getrennt.

In der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man zuerst das Mangan als Schwefelmangan (S. 93), dann den Kalk als Oxalat und schliesslich die Magnesia als Magnesium-Ammoniumphosphat ab (S. 93).

Die Bestimmung der Oxyde kann auch nach folgender Methode ausgeführt werden. Man scheidet zunächst die Kieselsäure (mit Baryumsulfat), wie oben angegeben, ab und ver-

---

[1]) Die oxalsauren Doppelsalze von Eisen werden auch durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoffgas nicht reducirt, so dass eine Oxydation nach Fällung von Arsen und Antimon überflüssig ist.

dampft das Filtrat, zur Bestimmung des Blei's auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur Verjagung der Chlorwasserstoffsäure. Das Bleisulfat wird nach S. 41 bestimmt.

Bei einiger Menge von Eisen geht beim Eindampfen leicht etwas Eisenoxyd in den Bleiniederschlag über. Es ist daher meist vorzuziehen, das Abdampfen nur bis zur Verjagung der grössten Menge von Chlorwasserstoffsäure zu bewirken, dann die Flüssigkeit mit Ammoniak zu versetzen, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, und diesen wieder in verdünnter Schwefelsäure zu lösen. Zur vollständigen Fällung des Bleisulfats fügt man $^1/_3$ Volumen Alkohol hinzu.

Das Kupfer wird in der von Bleisulfat abfiltrirten Flüssigkeit, nach Verjagung des Alkohols, mit Schwefelwasserstoff gefällt und als Schwefelkupfer bestimmt (S. 51). Bei Anwesenheit von Antimon oder Arsen muss jenes vorher mit Schwefelnatrium digerirt werden, wodurch letztere in Auflösung gehen (S. 121).

Hat man nach Ausscheidung des Kupfers in dem Filtrate das Schwefelwasserstoffgas verjagt und das Eisenoxydul auf Zusatz von Salpetersäure oder Kaliumchlorat in Oxyd übergeführt, so scheidet man das Eisen als basisches Carbonat oder Acetat ab (S. 93) und bestimmt im Filtrate Mangan, Kalk und Magnesia nach S. 93.

Sind in der Schlacke Alkalien enthalten, so werden diese am Besten in einer besonderen Probe bestimmt. Man fällt dann die von Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff und das Filtrat mit Schwefelammonium und Ammoniumoxalat. In der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit zersetzt man das überschüssige Schwefelammonium durch Chlorwasserstoffsäure, filtrirt nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs den ausgeschiedenen Schwefel ab, verdampft zur Trockne, entfernt die Ammoniaksalze durch schwaches Glühen und trennt Magnesia von den Alkalien nach S. 38. Die Alkalien werden in der vom Magnesiumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit als Sulfate bestimmt. In Betreff der Trennung des Kaliumsulfats von Natriumsulfat siehe S. 39.

Entwickelt die Schlacke auf Zusatz einer verdünnten Säure

Schwefelwasserstoffgas, so wird der Schwefel nach der S. 147 angegebenen Methode bestimmt.

Die Bestimmung der Schwefelsäure wird in einer besonderen Probe vorgenommen.

Thon [1].

Wasserhaltiges Thonerdesilicat, stets mit variirenden Mengen von Eisenoxyd (auch Oxydul), Kalk, Magnesia (oft auch als Carbonate vorhanden), Alkalien, organischen Stoffen und Quarzsand (Titansäure) [2].

Die Thone sind durch Chlorwasserstoffsäure nicht vollständig zersetzbar, können aber in der Regel durch Erhitzen mit Schwefelsäurehydrat aufgeschlossen werden [3]. Zu diesem Zwecke übergiesst man die fein gepulverte und bei 100 ° C. getrocknete Probe in einer Platinschale mit einem Ueberschuss von Schwefelsäurehydrat (gleiche Volumen concentrirter Schwefelsäure und Wasser), erhitzt zum Kochen und verjagt schliesslich den Ueberschuss an Schwefelsäure durch Eindampfen im Sandbade. Diese Operation wird nach dem Erkalten nochmals wiederholt und endlich der Rückstand in Wasser auf Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure unter Erwärmen gelöst.

Die Zersetzung der Thone mit Schwefelsäure gelingt

---

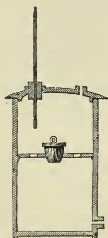
[1]) In Betreff der mechanischen Analyse des Thons verweise ich auf Fresenius' Abhandlung: „Untersuchung der wichtigsten Nassauischen Thone". Journ. für pract. Chem. **57.** 65. Der von Fr. Schulze angegebene Schlämmapparat ist ebenfalls im Journ. für pract. Chem. **47.** 241 beschrieben.

[2]) Ueber die Bestimmung der Titansäure und über die maassanalytische Bestimmung des Eisens bei Gegenwart von Titansäure, siehe S. 95.

[3]) Nimmt man das Erhitzen mit Schwefelsäure in zugeschmolzenen Glasröhren vor (siehe S. 108), so lassen sich alle Thonerdesilicate zersetzen. Will man dieses Verfahren nicht anwenden und ist der Thon durch Kochen mit Schwefelsäurehydrat nicht vollständig aufschliessbar, so kann derselbe auch durch Schmelzen mit Natriumcarbonat zersetzt werden (S. 155). Die Alkalien bestimmt man dann in einer besonderen Probe durch Zersetzung mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammonium (S. 157).

auch sehr gut, wenn man dieselben im fein zerriebenen Zustande mit concentrirter Schwefelsäure zu einem Brei zusammenrührt und die Aufschliessung bei 300° C. in einem Luftbade von Porzellan bewirkt (Figur 23). Nach 3—4 Stunden ist die Zersetzung gewöhnlich vollendet. Die Masse darf dann, mit einem Glasstabe gerieben, kein Knirschen erzeugen. Bei Gegenwart von Sand wird dies zwar immer in geringem Maasse stattfinden; bei bedeutendem Knirschen wird der Rückstand nochmals mit Schwefelsäure befeuchtet und bis zur Verjagung derselben erhitzt.

Fig. 23.



Die in Chlorwasserstoffsäure ungelöst zurückbleibende Kieselsäure wird nach dem Auswaschen mit Wasser mit einer Auflösung von Natriumcarbonat digerirt. Der unlösliche Quarzsand wird filtrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Der Quarz kann noch auf einen Gehalt an unzersetzten Silicaten, z. B. Feldspath etc., geprüft werden.

Zur Abscheidung der Kieselsäure aus der Lösung in Natriumcarbonat versetzt man mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction, dampft ein und verfährt zur Bestimmung der Kieselsäure nach S. 156.

Thonerde und Kalk werden wie bei Natrolith (S. 140), die Magnesia und Alkalien wie S. 152 angegeben, von einander getrennt.

Ist der zu untersuchende Thon eisenhaltig, so wird das Eisenoxydul oder -oxyd zweckmässig in einer besonderen Portion maassanalytisch bestimmt und die entsprechende Menge Eisenoxyd von dem Gewicht der Thonerde in Abzug gebracht.

Bei Gegenwart von Erdcarbonaten bestimmt man die Kohlensäure nach S. 25.

Voraussgesetzt, dass der Thon weder organische Stoffe noch Eisenoxyd enthält, kann das Wasser durch Glühen einer

abgewogenen Probe im Platintiegel bestimmt werden, eventuel ermittelt man den Wassergehalt durch directe Bestimmung (S. 29), wo dann der Glühverlust annähernd die Menge von Wasser und organischer Substanz repräsentirt.

Sind Erdcarbonate vorhanden, so ist diese Art der Bestimmung nicht anwendbar, indem dann gleichzeitig Kohlensäure entweicht.

Bestimmung der Kieselsäure in durch Säuren nicht zersetzbaren Silicaten.

Mengt man ein Silicat mit Natrium- oder Kaliumcarbonat und schmilzt, so entsteht durch Aufnahme von Alkali ein durch Säuren zersetzbares Silicat. Das Schmelzen hat also den Zweck, dem ersteren einen Theil der Kieselsäure zu entziehen und dasselbe in ein durch Säuren zersetzbares Silicat überzuführen.

Um die Zersetzung eines Silicats nach dieser Methode auszuführen, mengt man die fein gepulverte, bei 100 ° C. getrocknete Substanz in einem Platintiegel mit Hülfe eines Platinspatels oder Glasstabes mit dem 4 bis 5fachen Gewichte eines Gemisches von Natrium- und Kaliumcarbonat (5 : 7) und schmilzt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht und die Masse ruhig fliesst. Bedient man sich hierzu des einfachen Bunsen'schen Brenners, so nimmt die Zersetzung etwa eine halbe Stunde in Anspruch, während bei Anwendung der Gebläselampe dieselbe in kürzerer Zeit (etwa 10 Minuten) ausgeführt werden kann. Hat man eine Platinschale zur Verfügung, so giesst man den flüssigen Inhalt des Tiegels in dieselbe aus, oder man verfährt nach S. 34. Die Schmelze übergiesst man in einem Becherglase mit der 20—30fachen Menge Wasser und weicht dieselbe durch Erwärmen im Wasserbade auf. Dann fügt man nach und nach Chlorwasserstoffsäure hinzu, so lange noch eine Zersetzung wahrzunehmen ist, und spült den Inhalt des Tiegels ebenfalls mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu der Hauptlösung. Findet nach weiterem Zusatz von Säure kein Aufbrausen mehr statt, so wird die Flüssigkeit im Wasserbade erwärmt, wodurch die letzten Reste

des Silicats zersetzt werden und die absorbirte Kohlensäure ausgetrieben wird. Um nun die in chlorwasserstoffsaure Lösung übergegangene Kieselsäure abzuscheiden [1]), wird die Flüssigkeit in einer Platin- oder Porzellanschale verdampft und der Rückstand im Wasserbade oder im Luftbade bei 120° C. erhitzt, bis derselbe staubig trocken erscheint. Im Uebrigen verfährt man, wie S. 137 angegeben wurde. Um sicher zu sein, dass die vorhandenen Oxyde vollständig in Lösung gehen, ist es rathsam, die nach dem Behandeln des Rückstandes mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser in der Schale zurückbleibende Kieselsäure noch einige Male mit erwärmter Chlorwasserstoffsäure auszuziehen und dann erst auf's Filter zu bringen.

Die durch Auswaschen mit heissem Wasser vollständig gereinigte Kieselsäure wird nach dem Trocknen geglüht und gewogen (S. 138).

Bestimmung der Alkalien in durch Säuren nicht zersetzbaren Silicaten.

Bei der Aufschliessung eines Silicates mit Alkalicarbonaten, ist die Bestimmung der in dem Silicat enthaltenen Alkalien natürlicherweise ausgeschlossen, und man muss hier ein anderes Zersetzungsmittel in Anwendung bringen. Man wendet entweder ein Gemisch von Fluorwasserstoff- und Schwefelsäure oder reine Fluorwasserstoffsäure oder auch Fluorammonium an [2]).

Erwärmt man ein Silicat mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammonium, so bildet sich flüchtiges Siliciumfluorid; die Oxyde bleiben als Fluorverbindungen im Rückstand, und gehen durch Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure, unter Verflüchtigung von Fluorwasserstoffsäure, als Chloride in Auflösung.

---

[1]) Unter Umständen kann die Kieselsäure auch in der angewandten Säure ganz gelöst bleiben, besonders bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Alkalicarbonat, oder auch dann, wenn nur wenig Kieselsäure vorhanden ist.

[2]) Ich will hier gleich bemerken, dass das Aufschliessen der Silicate mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammonium durch vorheriges Glühen derselben sehr erleichtert wird.

Zersetzung mit Fluorwasserstoffsäure. Man übergiesst das fein gepulverte und getrocknete Silicat in einer Platinschale mit concentrirter Fluorwasserstoffsäure oder besser mit einem Gemisch von Schwefelsäurehydrat (gleiche Theile concentrirter Schwefelsäure und Wasser) und concentrirter Fluorwasserstoffsäure (1 Thl. Schwefelsäurehydrat mit 2—3 Thln. Fluorwasserstoffsäure) und erwärmt bis fast zum Sieden. Ist die Zersetzung vollendet [1]), so verdampft man zur Trockne und erhitzt bis zur vollständigen Verjagung der Schwefelsäure, wobei indess die Temperatur nicht zu sehr gesteigert werden darf, weil hierdurch einzelne Oxyde (Thonerde, Eisenoxyd) nur sehr schwer in Auflösung gehen.

Nach dem Erkalten erwärmt man den Rückstand mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure und setzt das Erhitzen unter Hinzufügung von Wasser noch einige Zeit hindurch fort. Bleibt hierbei ein Theil ungelöst, so kann derselbe noch von unzersetzter Substanz, bei Gegenwart von Baryt aber auch von Baryumsulfat herrühren. Der Rückstand ist dann qualitativ zu prüfen und muss eventuel das Erhitzen mit Fluorwasserstoffsäure wiederholt werden.

Zersetzung mit Fluorammonium. Die Anwendung des Fluorammoniums zur Zersetzung der Silicate hat vor der Fluorwasserstoffsäure wesentliche Vorzüge, indem dasselbe leichter rein darstellbar ist und auch einzelne Silicate, welche durch Fluorwasserstoffsäure nur langsam angegriffen, durch Glühen mit Fluorammonium leicht zerlegt werden.

Man mengt das fein gepulverte, trockne Silicat in einem Platintiegel mit der 7—8fachen Menge von Fluorammonium, befeuchtet die Masse mit etwas Wasser und erwärmt im Wasserbade, bis dieselbe vollständig trocken geworden ist. Dann erhitzt man über einer kleinen Gasflamme, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Zur Zersetzung der Fluormetalle fügt man zu dem Rückstand einige Tropfen concentrirte

---

[1]) Die meisten Silicate werden hierbei sehr rasch zersetzt und ist die Zersetzung schon nach etwa 5—10 Minuten vollendet.

Schwefelsäure, entfernt den Ueberschuss durch schwaches Glühen und löst den Rückstand in Chlorwasserstoffsäure.

Die chlorwasserstoffsaure Lösung enthält sämmtliche vorhandenen Oxyde, und aus dem Folgenden wird sich das Verfahren zur Abscheidung der Alkalien ergeben.

Feldspath.

Kalium-Natrium-Aluminiumsilicat mit Eisenoxyd, Kalk und Magnesia.

Zur Bestimmung von Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk und Magnesia wird das fein gepulverte, bei 100° C. getrocknete Mineral mit dem 4—5fachen Gewicht von Kalium-Natriumcarbonat geschmolzen und die Kieselsäure genau, wie S. 155 angegeben, bestimmt.

In dem Filtrat von Kieselsäure wird die Thonerde durch zweimalige Fällung mit kohlensäurefreiem Ammoniak (siehe Natrolith S. 139) von Kalk und Magnesia getrennt. Bei Gegenwart von Eisenoxyd kann dieses nach dem Auflösen des geglühten Niederschlags in Chlorwasserstoffsäure oder nach stattgehabtem Schmelzen mit Kaliumhydrosulfat maassanalytisch bestimmt werden. Ist die Menge von Eisenoxyd ziemlich bedeutend, so bestimmt man dasselbe besser in einer besonderen Probe der Substanz.

Die nach dem Auflösen des geglühten Thonerdeniederschlages in Chlorwasserstoffsäure zurückbleibende Kieselsäure muss von dem Gewicht desselben in Abzug gebracht, resp. der gefundenen Kieselsäure hinzuaddirt werden.

Kalk und Magnesia werden in der von Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit mit Ammoniumoxalat (S. 1) resp. Phosphorsalzlösung (S. 3) abgeschieden.

Bestimmung der Alkalien. Man zersetzt das Mineral mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammonium und verfährt, wie oben angegeben. In der erhaltenen chlorwasserstoffsauren Lösung fällt man die Thonerde durch Ammoniak und in dem Filtrat den Kalk mit Ammoniumoxalat. Das Filtrat von Calciumoxalat versetzt man zur Entfernung der Schwefelsäure

mit Chlorbaryum, fällt den Ueberschuss des letzteren im Filtrate mit Ammoniumcarbonat (S. 5) und schlägt zur Trennung der Magnesia von den Alkalien das S. 38 beschriebene Verfahren ein.

Die Bestimmung von Kali neben Natron wird mit Platinchlorid ausgeführt (S. 36).

Glas [1]).

Bestandtheile: Kali, Natron, Thonerde, Kalk, Magnesia, Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure.

Bei farbigen Gläsern ist auf die verschiedenen färbenden Metalloxyde Rücksicht zu nehmen. Enthält das Glas nur Kali, Natron, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia und Kieselsäure, so kann die Analyse desselben wie die des Feldspathes ausgeführt werden.

Bei Anwesenheit von reducirbaren Oxyden (z. B. Bleioxyd, Zinnoxyd) fügt man zur Aufschliessung dem Gemisch von Kalium- und Natriumcarbonat etwas Salpeter hinzu.

Enthält das zu untersuchende Glas Bleisilicat, so muss die Kieselsäure, zur Entfernung des Chlorbleis, wiederholt mit Wasser ausgekocht werden. Das Blei wird in der von Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff als Schwefelblei abgeschieden und bestimmt (S. 22).

Die von Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird nach der Verjagung von Schwefelwasserstoff und Oxydation mit Salpetersäure zur Bestimmung der übrigen Oxyde benutzt.

Bei Gegenwart von Zinn ist es nothwendig, die gewogene Kieselsäure mit Schwefelammonium zu digeriren und das Zinnsulfid im Filtrat, wie S. 56 angegeben, abzuscheiden und zu bestimmen. Das Filtrat von Kieselsäure ist ebenfalls auf einen Gehalt an Zinn, durch Fällen mit Schwefelwasserstoff, zu prüfen resp. das gefällte Schwefelzinn zu bestimmen. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Blei digerirt man den durch

---

[1]) Die Analyse von Porzellan oder Kaolin kann nach derselben Methode ausgeführt werden. (Siehe auch Analyse des Thons S. 153.)

Schwefelwasserstoffgas gefällten Niederschlag mit Schwefelammonium, bestimmt das zurückbleibende Schwefelblei als solches und zersetzt das Filtrat auf Zusatz von verdünnter Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure (S. 56).

Bei Gegenwart von Mangan fällt man die Thonerde statt mit Ammoniak, nach der Neutralisation mit Natriumcarbonat, auf Zusatz von Natriumacetat, und scheidet in dem Filtrat das Mangan mit Schwefelammonium ab.

Bei Gegenwart von Kobalt löst man den Niederschlag der Schwefelmetalle in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Salpetersäure, dampft ein und fällt das Kobalt als Kalium-Kobaltnitrit (S. 14). In dem erhaltenen Filtrate wird das Mangan als Schwefelmangan gefällt (S. 12).

Enthält das Glas Zinkoxyd, so wird die Thonerde ebenfalls durch Natriumacetat ausgeschieden und das Zink im Filtrate durch Schwefelwasserstoffgas gefällt (S. 8).

Schwefelsäure kann in der von Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit mit Chlorbaryum und der Ueberschuss von Baryt im Filtrate mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt werden.

Bei der Analyse phosphorsäurehaltiger Gläser (z. B. Beinglas) fällt man nach Abscheidung der Kieselsäure die Phosphorsäure (in der von Chlorwasserstoffsäure befreiten Flüssigkeit) mit metallischem Zinn und bestimmt in dem Filtrate die übrigen Oxyde.

Pistazit.

Silicat von Thonerde, Eisenoxyd und Kalk, neben Eisenoxydul (Manganoxydul), Magnesia, Kali, Natron und Wasser.

Zur Bestimmung der Kieselsäure und Oxyde, mit Ausnahme der Alkalien, wird das fein gepulverte und getrocknete Mineral mit Kalium-Natriumcarbonat geschmolzen und die Kieselsäure, wie S. 155 angegeben wurde, bestimmt.

Das Filtrat von Kieselsäure erhitzt man zur Oxydation des vorhandenen Eisenoxyduls mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat und trennt Eisenoxyd und Thonerde von Mangan und

alkalischen Erden, nach der Neutralisation mit Natriumcarbonat, durch Kochen mit Natriumacetat (S. 94).

In der von Eisenoxyd-Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit wird das Mangan als Schwefelmangan (S. 12) und in dem Filtrate Kalk und Magnesia, wie gewöhnlich, bestimmt (S. 93).

Die Bestimmung der Oxyde kann auch nach der von mir angegebenen Methode ausgeführt werden. Man laugt das mit Kalium-Natriumcarbonat geschmolzene Mineral mit Wasser aus, filtrirt den Rückstand ab, wäscht aus und scheidet, nach vorherigem Ansäuren mit Chlorwasserstoffsäure, die Kieselsäure im Filtrate, wie gewöhnlich, ab (S. 155). Den Rückstand digerirt man mit Chlorwasserstoffsäure bis zur vollständigen Zersetzung, dampft, zur Abscheidung des Restes von Kieselsäure, zur Trockne ab, löst den mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Rückstand auf Zusatz von Wasser (S. 137), filtrirt die Kieselsäure ab und verdampft das Filtrat zur Trockne. Die Chloride können nunmehr durch Digeriren mit Kaliumoxalat in oxalsaure Salze übergeführt und bestimmt werden. Man verfährt hierzu, wie früher angegeben.

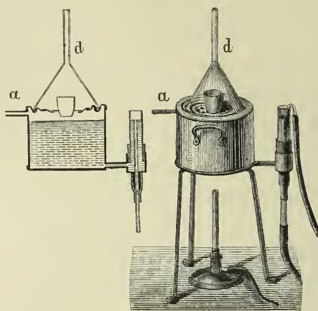
Eisenoxyd und Eisenoxydul lassen sich sehr gut in einer besonderen, durch Schwefelsäure im Glasrohr zersetzten Probe (S. 108), maassanalytisch bestimmen (S. 76 und 95). Die Gesammtmenge von Eisen, auf Eisenoxyd berechnet, wird von dem gewogenen Thonerde-Eisenoxydniederschlage in Abzug gebracht.

Cooke nimmt, um eine Oxydation des Eisenoxyduls zu verhüten, die Zersetzung des Minerals in einer Atmosphäre von Kohlensäure resp. Wasserdampf vor. Man kann sich hierzu eines Wasserbades mit constantem Niveau bedienen (Fig. 24 und 25), an dessen oberem Ende die Röhre *a* angebracht ist, welche mit einem Kipp'schen Apparat, zur Entwickelung von Kohlensäure, in Verbindung steht.

Um den Glastrichter *d* aufsetzen zu können, ist der Deckelrand des Wasserbades mit einer vertieften Rinne versehen. Werden nun in dem den Platintiegel tragenden Deckelring eine Anzahl Löcher angebracht, so wird beim Kochen des

das Bad fast füllenden Wassers immer so viel durch die Löcher des Deckelrings dringen, dass die vertiefte Rinne stets mit

Fig. 24 u. 25.



Wasser angefüllt ist, wodurch das Eintreten von Luft zwischen Rinne und Trichterrand verhindert wird.

Man stellt nun durch einen Vorversuch die Minimalmenge von Fluorwasserstoffsäure fest, welcher man Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,5 hinzufügen muss, um das Mineral zu zersetzen, bringt die fein gepulverte Probe (etwa 0,5 g) in einen Platintiegel und übergiesst mit dem Gemisch von Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure [1]), indem man mit einem Platinspatel umrührt. Dann setzt man die Schale auf den durchlöcherten Deckelring des Wasserbades, setzt den Trichter auf und füllt die Rinne mit Wasser, indem man gleichzeitig die Luft in dem Trichter durch einen Strom von Kohlensäure verdrängt. Das Einleiten von Kohlensäure setzt man so lange fort, bis das zum Sieden gebrachte Wasser des Bades den Trichter mit Wasserdampf füllt. Nach beendigter Zersetzung unterbricht man das Erhitzen des Wasserbades, leitet wieder

[1]) Käufliche Fluorwasserstoffsäure kann hierzu nicht benutzt werden, da dieselbe in den meisten Fällen Chamäleon oxydirbare organische Substanzen enthält.

Kohlensäuregas ein und lässt einen continuirlichen Strom kalten Wassers durch das Wasserbad hindurchfliessen, wodurch das Erkalten des Platintiegels beschleunigt wird.

Unter Umständen kann es vorkommen, dass der Inhalt des Tiegels während der Zersetzung fest zusammenbackt und die weitere Einwirkung der Säure verhindert wird. In diesem Falle entfernt man die Lampe unter dem Wasserbade, füllt den Trichter mit Kohlensäure und rührt mittelst eines durch die Trichterröhre geführten starken Platindrahts den Inhalt des Tiegels um. Hat man die an dem Draht anhängende Masse in den Tiegel zurückgespritzt, so wird der Kohlensäurestrom unterbrochen und das Erhitzen des Wasserbades fortgesetzt.

Die Bestimmung der Alkalien im Pistazit wird, wie bei Feldspath angegeben (S. 158), ausgeführt.

Der Wassergehalt wird am Genauesten direct bestimmt (S. 29).

Hohofenschlacken, Kupolofenschlacken oder **Bessemerschlacken.**

Bestandtheile: Eisenoxydul und Oxyd (unter Umständen auch metallisches Eisen), Manganoxydul, Thonerde, Kupfer, Blei, Zink, (Baryt), Kalk, Magnesia (Alkalien), Kieselsäure, Titansäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Schwefel (als Schwefelcalcium).

Ist die Schlacke durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure zersetzbar, so digerirt man mit einer Auflösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure und verdampft zur Trockne. Den trocknen Rückstand befeuchtet man mit Chlorwasserstoffsäure, erwärmt auf Zusatz von Wasser, filtrirt die Kieselsäure ab und dampft das Filtrat wiederum ein.

Bei Gegenwart von Titansäure ist es nothwendig, die rückständige Kieselsäure wiederholt mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu erwärmen. (Siehe S. 101.) Enthält die Schlacke Baryum, so bleibt dasselbe als Sulfat mit der Kieselsäure zurück. Man bestimmt dann das Gewicht von Kieselsäure mit

Baryumsulfat, schmilzt mit Natriumcarbonat und verfährt zur Bestimmung des Baryums, wie bei Schwerspath (S. 34) angegeben.

Wie man in dem, durch Eindampfen des Filtrates von Kieselsäure erhaltenen Rückstande zur Bestimmung der Oxyde verfährt, ergibt sich leicht aus dem früher Gesagten. Man führt die Chloride in Oxalate über und fällt auf Zusatz von Essigsäure, Mangan, Kupfer, Blei, Zink, Kalk und Magnesia; das Filtrat enthält Thonerde, Eisenoxyd und Phosphorsäure. Eisenoxyd und Thonerde werden als Doppelsalze mit Alkohol abgeschieden und die Phosphorsäure im Filtrate bestimmt (S. 100).

Die oxalsauren Salze von Mangan, Kupfer etc. führt man durch Glühen in Oxyde über, löst dieselben in Salpetersäure und scheidet das Blei als Sulfat ab (S. 41). In der filtrirten Flüssigkeit fällt man Mangan und Kupfer electrolytisch (S. 49), scheidet dann das Zink als Schwefelzink (S. 8) und im Filtrate Kalk und Magnesia ab (S. 93).

Ist die Schlacke durch Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzbar, so verfährt man, wie oben bei der Analyse von Pistazit angegeben, schmilzt mit Kalium-Natriumcarbonat und entfernt die Alkalisalze zunächst durch Auslaugen der Schmelze mit Wasser. Der wässerige Auszug der Schmelze kann, nach Abscheidung der Kieselsäure (S. 155), zur Bestimmung der Schwefelsäure benutzt werden. (Siehe Rotheisenstein S. 100.)

Die Phosphorsäure wird dann in einer besonderen Portion bestimmt. (S. Rotheisenstein.)

Zur Bestimmung der Oxyde in der Schlacke kann man auch folgenden Weg einschlagen.

Die fein gepulverte Schlacke wird mit Kalium-Natriumcarbonat geschmolzen und die Kieselsäure [1]), wie beim Natrolith angegeben, abgeschieden. Bei Gegenwart von Titansäure verwendet man zur Lösung des Rückstandes einen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure und bestimmt die Titansäure, wie S. 101 angeführt.

---

[1]) Ueber die Bestimmung von Baryumsulfat in der Kieselsäure siehe oben.

Das vom Kieselsäure-Niederschlage erhaltene Filtrat wird bei Gegenwart von Blei oder Kupfer, nach vorheriger Reduction des Eisenoxyds mit schwefeliger Säure (S. 106), durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Sind beide Metalle vorhanden, so wird der Niederschlag wieder in Salpetersäure gelöst und das Blei von Kupfer durch Schwefelsäure getrennt. (Siehe Messing S. 41.) Befindet sich nur eins von den beiden Metallen in Lösung, so kann der durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag durch Glühen im Wasserstoffstrome bestimmt werden.

Zur Oxydation, des Eisenoxyduls wird das durch Erhitzen von Schwefelwasserstoff befreite Filtrat mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat erwärmt und Eisenoxyd und Thonerde mit Natriumacetat gefällt (S. 94). Der Niederschlag ist sowohl auf Kieselsäure als Titansäure zu prüfen (S. 139).

In dem erhaltenen Filtrat fällt man, nach Hinzufügen von etwas Essigsäure, das Zink mit Schwefelwasserstoff und scheidet das Mangan als Schwefelmangan ab (S. 12).

In der von Schwefelmangan abfiltrirten Flüssigkeit werden Kalk und Magnesia, wie gewöhnlich, bestimmt (S. 93).

Eisenoxydul neben Oxyd bestimmt man nach einer der bei Pistazit (S. 161) oder Magneteisenstein (S. 103) angegebenen Methoden.

In der Schlacke vorhandenes metallisches Eisen wird nach S. 149 bestimmt.

Zur Bestimmung der Alkalien zersetzt man eine neue Menge der Schlacke mit Fluorammonium (S. 157), fällt die erhaltene chlorwasserstoffsaure Lösung mit Schwefelwasserstoff und verfährt überhaupt, wie bei der Analyse der Kupfer- und Bleischlacken angegeben wurde (S. 150).

Bei Gegenwart von Schwefelcalcium bestimmt man den Schwefel durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs mittelst salzsaurer Bromlösung (S. 147).

Schwefelsäure und Phosphorsäure werden, wie bei Rotheisenstein (S. 100) angegeben, bestimmt.

Turmalin.

Bestandtheile: Eisenoxyd und Oxydul, Manganoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Lithion, Kieselsäure, Borsäure, Fluorwasserstoffsäure (Phosphorsäure) und Wasser.

Bestimmung der Kieselsäure und Borsäure. Man schmilzt das fein gepulverte, bei 100 ° C. getrocknete Mineral mit dem vierfachen Gewicht von Kaliumcarbonat, löst die Schmelze in Wasser, filtrirt das Ungelöste ab und wäscht den Rückstand, mit heissem Wasser vollständig aus. Das Filtrat enthält alle Borsäure nebst einem Theil der Thonerde und Kieselsäure. Diese werden durch Ammoniumcarbonat resp. Zinkoxydammoniak gefällt. (Siehe S. 130.) Die von Thonerde und Kieselsäure vollständig befreite Flüssigkeit wird mit Fluorwasserstoffsäure übersättigt und die Borsäure als Borfluorkalium bestimmt. (Siehe Bestimmung der Borsäure im Boronatrocalcit S. 134.)

Zur Bestimmung der Kieselsäure wird, sowohl der nach dem Schmelzen mit Kaliumcarbonat in Wasser unlösliche Rückstand als auch der durch Ammoniumcarbonat und Zinkoxydammoniak entstandene Niederschlag, mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und die Kieselsäure, wie beim Natrolith angegeben, bestimmt (S. 139).

Eisen, Mangan, Thonerde, Kalk, Magnesia (Phosphorsäure) werden in einer besondern Portion bestimmt, welche man entweder durch Schmelzen mit Kalium-Natriumcarbonat oder mit einem Gemisch von Fluorwasserstoffsäure resp. Fluorammonium aufschliesst. Zur Bestimmung der Oxyde verfährt man, wie beim Pistazit angegeben. Zur Bestimmung von Kali, Natron und Lithion zersetzt man eine Probe des Minerals mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammonium und verfährt nach der bei Psilomelan (S. 118) beschriebenen Methode.

Das Fluor wird gewöhnlich aus der Differenz berechnet. Eine Methode zur directen Bestimmung desselben ist S. 129 beschrieben. Der schliesslich auf Zusatz von Chlorcalcium

entstehende Niederschlag ist bei Anwesenheit von Borsäure ein Gemenge von Fluorcalcium, Calciumcarbonat und Calciumborat, welch' letzteres beim Behandeln des Niederschlages mit Essigsäure mit dem Calciumcarbonat in Auflösung geht.

Der Wassergehalt wird nach S. 29 ermittelt, wobei man statt der Glasröhre zweckmässiger ein Porzellanrohr anwendet.

Zirkon.

Zirkonerde, Eisenoxyd, Kalk und Kieselsäure.

Das Mineral ist nur schwer durch Säuren oder durch Schmelzen mit Natriumcarbonat zersetzbar. Die Zersetzung gelingt indess leicht durch Schmelzen mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium, und verfährt man genau, wie bei der Analyse des Chromeisensteins (S. 106). Nach der Zersetzung dampft man auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure ab und fällt die Zirkonerde mit Ammoniak, welche nach dem Auswaschen geglüht und als ZrO_2 gewogen wird. Man befolgt hierbei dieselben Vorsichtsmaassregeln, wie sie bei der Bestimmung der Thonerde angegeben wurden (S. 30). Enthält der Zirkon Eisenoxyd, so geht dieses in den Zirkonerde-Niederschlag über. In diesem Falle versetzt man die Auflösung mit einer genügenden Menge Weinsäure, so dass durch Ammoniak weder Eisenoxyd noch Zirkonsäure gefällt wird, und fällt das Eisen mit Schwefelammonium. Das Schwefeleisen wird ausgewaschen, filtrirt und durch Glühen in Eisenoxyd übergeführt.

Die filtrirte Flüssigkeit wird zur Bestimmung der Zirkonerde in einer Platinschale zur Trockne verdampft und der Rückstand zur Zerstörung der Weinsäure geglüht. Das Verbrennen der Kohle wird wesentlich erleichtert, wenn man den Rückstand mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat befeuchtet und nun schwach erhitzt. Die letzten Reste der Kohle lassen sich leicht vollständig oxydiren, wenn schliesslich die Operation mit einer kleinen Menge von Ammoniumnitrat wiederholt wird. Sind ausser den von der Aufschliessung herrührenden Alkalien keine weiteren Oxyde vorhanden (Kalk etc.),

so kocht man den Rückstand wiederholt mit Wasser aus und bestimmt die rückständige Zirkonsäure. Im andern Falle erhitzt man den Rückstand mit Fluorammonium und fällt die wie oben erhaltene chlorwasserstoffsaure Lösung mit Ammoniak. Der Kalk wird dann in der von Zirkonsäure abfiltrirten Flüssigkeit als Calciumoxalat gefällt.

Zur Bestimmung der Kieselsäure muss man eine neue Menge mit Natrium-Kaliumcarbonat aufschliessen. Die Schmelze wird durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt und die Kieselsäure, wie S. 155 angegeben, abgeschieden und bestimmt.

Schwefelkies.

Bestandtheile: Schwefel und Eisen, gewöhnlich neben geringen Mengen von Arsen, Antimon, Gold, Kupfer, Nickel (Kobalt, Mangan), Kalk, Magnesia und Quarz.

In den meisten Fällen handelt es sich bei der Analyse von Schwefelkies nur um die Bestimmung des Schwefels, dessen Oxydation zu Schwefelsäure entweder mit rauchender Salpetersäure (S. 126) oder Kaliumchlorat und Salpetersäure geschehen kann (S. 146).

Ein sehr geeignetes Oxydationsmittel bildet auch die Auflösung von Brom in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, und es gelingt leicht durch Erwärmen des fein gepulverten Kieses mit Bromlösung den Schwefel in kurzer Zeit in Schwefelsäure überzuführen. Man lässt zuerst die Bromlösung einige Zeit in der Kälte einwirken und erwärmt nachher schwach, so dass die Temperatur nicht bis zum Schmelzpunkt des etwa ausgeschiedenen Schwefels steigt. Ist der Schwefel einmal zu einer Kugel zusammengeschmolzen, so erfordert die Ueberführung in Schwefelsäure einen grossen Aufwand an Zeit. Nach beendigter Oxydation wird die Flüssigkeit zur Entfernung von Brom, sowie von Chlorwasserstoffsäure und Kieselsäure, verdampft und die Schwefelsäure im Filtrate als Baryumsulfat bestimmt (S. 2).

Oft zieht man vor, den Schwefelkies durch Schmelzen mit einem Sauerstoff abgebenden Körper zu oxydiren und wendet

hierzu eine Mischung von Natriumcarbonat und Kaliumnitrat an. Bei Befolgung dieser Methode erhält man indess weniger genaue Resultate, was vorzüglich seinen Grund in der Verunreinigung des erhaltenen Baryumsulfats mit Baryumnitrat hat, welches Salz sich schwer durch Auswaschen mit heissem Wasser oder nachheriges Digeriren mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure vollständig entfernen lässt. Die Methode liefert indess gute Resultate, wenn das Kaliumnitrat durch Kaliumchlorat ersetzt wird[1]). Man mengt die fein gepulverte Substanz in einem Platintiegel mit dem zehnfachen Gewicht einer Mischung von 6 Thln. Natriumcarbonat und 1 Thl. Kaliumchlorat und schmilzt über der gewöhnlichen Bunsen'schen Lampe, bis keine Gasblasen mehr entweichen. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, der Rückstand filtrirt und so lange mit Wasser, welchem man etwas Natriumcarbonat zugefügt, ausgewaschen, bis das Filtrat, nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure, keine Reaction mit Chlorbaryum mehr gibt. Das Filtrat versetzt man nach und nach mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction, verjagt die Kohlensäure durch Erwärmen und fällt mit Chlorbaryum.

Enthielt die Schmelze noch unzersetztes Kaliumchlorat, so muss das Erwärmen der chlorwasserstoffsauren Lösung so lange fortgesetzt werden, bis dieselbe nicht mehr nach Chlorgas riecht, was am Vollständigsten durch theilweises Abdampfen der Flüssigkeit erreicht wird.

Bestimmung von Arsen und Antimon. Die Bestimmung dieser Körper lässt sich leicht mit der des Schwefels vereinigen. Man bringt dann die wässerige Auflösung der mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat erhaltenen Schmelze auf ein bestimmtes Volumen und bestimmt in dem einen abgemessenen Theil die Schwefelsäure, wie vorhin angegeben, während man den Rest zur Bestimmung von Arsen und Antimon benutzt. Zu diesem Zwecke säuert man die alkalische

---

[1]) Das Schmelzen mit Soda und Kaliumchlorat ist jedenfalls der Oxydation mit Salpetersäure etc. vorzuziehen, indem im letzteren Falle das Baryumsulfat leicht eisenhaltig wird. (Siehe auch S. 101.)

Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure an und fällt beide Metalle mit Schwefelwasserstoffgas, welche nach S. 121 zu trennen sind.

Bestimmung von Gold. Das Gold kann in dem durch Schmelzen des Kieses mit Soda und Kaliumchlorat und Auslaugen mit Wasser erhaltenen Rückstand bestimmt werden. Da der Gehalt indess nur äusserst gering ist, so muss man hierzu eine grössere Menge von Substanz anwenden und das Aufschliessen in einem hessischen Tiegel vornehmen. Der vorzüglich aus Eisenoxyd bestehende, in Wasser unlösliche Rückstand wird in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht und das reducirte Eisen (Nickel, Kobalt etc.) in verdünnter Salpetersäure gelöst. Einen hierbei bleibenden Rückstand löst man in Königswasser, filtrirt die Kieselsäure ab und dampft die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne. Die wässerige, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzte Auflösung des Rückstandes erwärmt man längere Zeit mit überschüssiger concentrirter Eisenoxydulsulfatlösung und filtrirt das ausgeschiedene metallische Gold ab, welches, nach dem Auswaschen im Porzellantiegel, geglüht und gewogen wird.

Bestimmung von Eisen, Kupfer, Mangan, Kobalt, Nickel und alkalischen Erden. Die Bestimmung dieser Körper geschieht in der durch Behandeln des Minerals mit Königswasser oder Salpetersäure und Kaliumchlorat erhaltenen Lösung, oder besser, nach Auslaugen der mit Soda und Kaliumchlorat erhaltenen Schmelze (Bestimmung von Schwefel, Antimon und Arsen), in dem in Wasser unlöslichen Rückstande.

Verwendet man den in Wasser unlöslichen Rückstand der Schmelze, so digerirt man denselben mit Chlorwasserstoffsäure bis zur Zersetzung und scheidet den Rest von Kieselsäure durch Eindampfen ab.

Hat man zur Zersetzung des Kieses Königswasser oder Salpetersäure angewandt, so entfernt man die Salpetersäure durch wiederholtes Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure, und verfährt mit dem einen oder andern Rückstand nach S. 116.

Arsenikkies.

Eisen, Arsen (Antimon) und Schwefel.

Das Mineral kann entweder mit Königswasser oder Salpetersäure und Kaliumchlorat (S. 146) aufgeschlossen werden. In beiden Fällen verdampft man zur Verjagung der Salpetersäure auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wiederholt zur Trockne. Man bringt nun entweder die chlorwasserstoffsaure Lösung auf ein bestimmtes Volumen und bestimmt in einem abgemessenen Theil die Schwefelsäure, oder man fällt die ganze Lösung mit Chlorbaryum und entfernt in der von Baryumsulfat abfiltrirten Flüssigkeit den Ueberschuss von Baryt mit verdünnter Schwefelsäure.

Zur Trennung des Arsens (Antimons) von Eisen fällt man erstere als Schwefelmetalle. Da indess die Arsensäure nur äusserst langsam durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird, so ist es zweckmässiger, dieselbe vorher in arsenige Säure überzuführen, welche leicht als Schwefelarsen gefällt wird. Als Reductionsmittel bedient man sich entweder der schwefeligen Säure oder des Kalium- oder Natriumhydrosulfits. In die reducirte Flüssigkeit leitet man Schwefelwasserstoffgas, bis dasselbe stark vorwaltet, und filtrirt das Schwefelarsen (-antimon) ab.

Ist der Arsenkies frei von Antimon, so kann der Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Kaliumchlorat gelöst und die Arsensäure aus der ammoniakalischen Flüssigkeit als Ammonium-Magnesiumarsenat gefällt werden (S. 72).

Bei Gegenwart von Antimon wird die salzsaure Lösung nach dem S. 121 angegebenen Verfahren behandelt.

Das Filtrat von Schwefelarsen wird zur Bestimmung des Eisens bis zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs erwärmt, dann mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat oxydirt und das Eisenoxyd mit Ammoniak gefällt (S. 15).

Kupferkies.

Bestandtheile: Kupfer, Eisen, Schwefel und Quarz.

Bei Anwendung des S. 146 beschriebenen Verfahrens (Oxydation der Schwefelverbindungen mit Kaliumchlorat und Salpetersäure) können alle Bestandtheile in einer und derselben Lösung bestimmt werden. In der vom rückständigen Quarz abfiltrirten Flüssigkeit, welche durch wiederholtes Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure vollständig von Salpetersäure befreit wurde, fällt man zuerst die Schwefelsäure mit Chlorbaryum und in dem Filtrate den Ueberschuss von Baryumsalz mit verdünnter Schwefelsäure.

Kupfer wird in der von Baryumsulfat abfiltrirten Flüssigkeit als Schwefelkupfer (S. 51) und Eisen in dem Filtrate, nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs und Oxydation mit Salpetersäure durch Ammoniak als Eisenoxydhydrat gefällt.

In den meisten Fällen handelt es sich bei der Analyse von Kupferkiesen nur um die Menge des Kupfers, welches heute fast ausschliesslich electrolytisch bestimmt wird. Die electrolytische Abscheidung des Kupfers, bei Gegenwart von Eisen macht, um eine Reduction der Eisenoxydlösung zu verhüten, die Anwendung eines stärkern Stromes und eine gleichmässige Vertheilung der am positiven Pole auftretenden Sauerstoffbläschen in der Flüssigkeit nothwendig [1]). Die Abscheidung des Kupfers gelingt leicht, wenn man hierzu die S. 48 Figur 11 und 12 abgebildeten Electroden benutzt und bei starkem Eisengehalt des Kieses, die beiden Electroden höchstens $0^m,005$, und bei geringem Eisengehalt, dieselben bis $0^m,01$ von einander entfernt.

Ist der Kupferkies durch Salpetersäure vollständig zersetzbar, so digerirt man bis zur vollständigen Lösung und trägt Sorge, dass in der zu electrolysirenden Flüssigkeit auf je 100 CC. derselben, etwa 10 CC. Salpetersäure enthalten

---

[1]) Siehe hierüber die Mittheilungen der Mansfeld'schen Hüttendirection in Eisleben. Zeitschr. für analyt. Chemie **11.** 1 u. ff.

sind. Durch Salpetersäure nicht vollständig zersetzbare Kiese werden mit Königswasser und concentrirter Schwefelsäure digerirt und die Schwefelsäure, nach der Zersetzung, verjagt. Enthält der Kupferkies Arsen und Antimon, so ist dieses Verfahren nicht direct anwendbar, da dann das Kupfer mehr oder weniger mit diesen Metallen verunreinigt ist. In den Fällen, wo es sich um Bestimmung von Kupfer bei Gegenwart von Arsen und geringen Mengen von Antimon handelt, gelangt man leicht zum Ziele, wenn man die Lösung im Wasserbade zur Trockne bringt, den Rückstand mit Kaliumoxalat im Ueberschuss versetzt, heiss filtrirt und den Rückstand mit Wasser, welchem man etwas Kaliumoxalat zufügt, auswäscht. Engt man nun das Filtrat auf etwa 50 CC. ein, so krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit fast die ganze Menge des Kupfers, als Kupfer-Kaliumoxalat, in schönen blauen Nadeln aus. Der Rest des noch in Lösung befindlichen Kupfers wird durch Hinzufügen von ein bis zwei Volumen Essigsäure gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, mit der Waschflüssigkeit (gleiche Volumen concentrirter Essigsäure, Alkohol und Wasser) ausgewaschen und zur Zersetzung der Oxalate schwach (nicht bis zum Schmelzen des entstehenden Kaliumcarbonats) geglüht. Den erhaltenen Rückstand digerirt man mit verdünnter Schwefelsäure auf Zusatz von Bromwasser bis zur vollständigen Lösung und fällt aus dieser das Kupfer.

Ist neben Arsen noch Antimon in erheblicher Menge vorhanden, so mengt man die fein zerriebene Substanz mit etwa der vierfachen Menge von Chlorammonium und erhitzt ganz schwach im bedeckten Tiegel. Hierdurch wird fast die ganze Menge von Arsen und Antimon (und der grösste Theil des Eisens) als Chloride verflüchtigt [1]). Den erhaltenen Rückstand digerirt man mit Salpetersäure und verfährt wie vorhin.

Wenn man das im Kupferkies enthaltene Eisen vorher abscheidet, so lässt sich zur electrolytischen Bestimmung des Kupfers jede Stromstärke und jede Electrode benutzen. Die Trennung des Kupfers von Eisen geschieht durch Ueber-

---

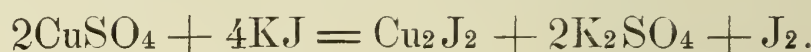
1) Classen, Zeitschrift für analyt. Chemie **18.** Heft 4.

führung Beider in Oxalate und Abscheidung des Kupferoxalats durch Essigsäure. Man versetzt den durch Eindampfen der Lösung erhaltenen Rückstand mit der 6—7fachen Menge an Kaliumoxalat und fällt schliesslich das Kupfer auf Zusatz von Essigsäure. Man operirt, wie oben angegeben. Das Kupferoxalat wird endlich durch Glühen im Platintiegel in Oxyd übergeführt, dieses in verdünnter Schwefelsäure, auf Zusatz von Bromwasser, gelöst und aus dieser Lösung das Kupfer electrolytisch gefällt.

Von den maassanalytischen Bestimmungsmethoden des Kupfers will ich nur die beiden gebräuchlichsten anführen.

Bestimmung des Kupfers mit Natriumhyposulfit.

Versetzt man ein Kupferoxydsalz mit Jodkaliumlösung, so fällt Kupferjodür und eine gleiche Menge Jod, wie im Kupferjodür enthalten ist, wird ausgeschieden:



$$2CuSO_4 + 4KJ = Cu_2J_2 + 2K_2SO_4 + J_2.$$

Das ausgeschiedene Jod wird mit Natriumhyposulfit bestimmt (S. 83), und es entspricht ein Atom Jod einem Atom Kupfer.

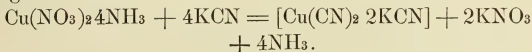
Zur Bestimmung des Kupfers nach dieser Methode löst man das oben erhaltene Schwefelkupfer in Salpetersäure und verdampft zur Trockne. Die wässerige Lösung des Rückstandes wird mit überschüssigem Jodkalium und etwas Stärkelösung versetzt und so lange Natriumhyposulfit aus der Bürette hinzugefügt, bis die blaue Farbe der Jodstärke eben verschwunden ist.

Wenn es bei der Bestimmung des Kupfers in Erzen nicht auf grosse Genauigkeit ankommt, so übersättigt man die salpetersaure Auflösung mit Ammoniak, filtrirt das Eisenoxyd ab, säuert das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure an und behandelt die Lösung, wie vorhin angegeben.

Das gefällte Eisenoxyd hält stets Kupferoxyd zurück. Um dieses möglichst in Lösung zu bringen, wird der abfiltrirte und unvollständig ausgewaschene Niederschlag wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Fällung mit Ammoniak wiederholt.

Bestimmung des Kupfers mit Cyankalium.

Durch Uebersättigen einer Kupferoxydsalzlösung, z. B. Kupfernitrat, mit Ammoniak entsteht eine tief blau gefärbte Flüssigkeit von Kupferoxydnitratammoniak [$Cu(NO_3)_2 4NH_3$]. Fügt man zu dieser Flüssigkeit eine Auflösung von Cyankalium, so verschwindet die blaue Färbung vollständig, indem das Kupferoxydnitratammoniak in farbloses Kalium-Kupfercyanür umgesetzt wird:



$$Cu(NO_3)_2 4NH_3 + 4KCN = [Cu(CN)_2 \, 2KCN] + 2KNO_3 + 4NH_3.$$

Das Ende der Reaction wird demnach durch vollständiges Verschwinden der blauen Farbe der Lösung angezeigt.

Der Titer der zur Anwendung kommenden Cyankaliumflüssigkeit wird auf eine ammoniakalische Kupferlösung von bekanntem Gehalt gestellt, welche man durch Auflösen von 10 g Kupfer in Salpetersäure und Verdünnen der mit Ammoniak übersättigten Flüssigkeit zu 1 Liter erhält.

Diese Methode gibt indess nur zuverlässige Resultate, wenn sowohl bei der Titerstellung, wie bei der eigentlichen Titrirung, stets gleiche Verhältnisse beobachtet werden. Dieselbe ist zur Bestimmung des Kupfers in armen Kupfererzen (speciell zur Kupferbestimmung im Mansfeld'schen Schiefer) empfohlen und von Steinbeck hierzu folgendes Verfahren vorgeschlagen worden. Man übergiesst 5 g des fein gepulverten Schiefers mit 40—50 CC. roher Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,16, fügt dann 6 CC. verdünnte Salpetersäure (gleiche Volumen Wasser und Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2) hinzu, erwärmt zuerst etwa ½ Stunde auf dem Sandbade und bringt schliesslich die Flüssigkeit zum Kochen, was man 10—15 Minuten lang anhält. Hierdurch gehen alle in dem Erz enthaltenen Metalle (Kupfer, Blei, Zink, Eisen, Mangan, Kobalt) in Lösung. Das Ungelöste wird abfiltrirt und das Kupfer in dem Filtrat mit Zink oder Cadmium niedergeschlagen.

Die beendigte Reduction der Kupferlösung lässt sich durch Versetzen eines Tropfens der Flüssigkeit mit Ammoniak er-

kennen; es wird dann die überstehende Flüssigkeit abgegossen, das rückständige Kupfer ausgewaschen und in 8 CC. Salpetersäure von obiger Concentration gelöst. Der kalten Flüssigkeit werden 10 CC. Ammoniak (durch Mischen von 2 Volumen Wasser und 1 Volumen Ammoniak vom spec. Gewicht 0,93 erhalten) hinzugefügt und dann mit Cyankalium titrirt.

Der Titer der Cyankaliumlösung wird auf eine Kupferlösung von ähnlicher Concentration, wie die zu bestimmende gestellt, wobei man ebenfalls gleiche Mengen von Salpetersäure und Ammoniak in Anwendung bringt.

Mohr räth, das Erz in Salpetersäure und Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und überschüssiger Schwefelsäure zu lösen und zur Trockne zu verdampfen. Die filtrirte Flüssigkeit ist frei von Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Blei, und es kann dann durch Reduction mit Zink direct reines (bleifreies) Kupfer erhalten werden. Es ist dann einfacher, das erhaltene Kupfer direct zu wägen (S. 59), als es nochmals zu lösen und titrimetrisch zu bestimmen.

Nickelstein (Kupferstein).

Nickel, Kobalt, Zink, Eisen, Kupfer, Blei, Arsen, Antimon, Schwefel und Gangart.

Man digerirt die fein gepulverte Substanz mit Königswasser, bis reine Gangart zurückbleibt, und entfernt die Salpetersäure durch wiederholtes Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure.

Nach Reduction der Arsensäure mit schwefeliger Säure sättigt man die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas und filtrirt die erhaltenen Schwefelmetalle ab. Durch Digeriren derselben mit Schwefelnatrium[1]) gehen Arsen und Antimon

---

[1]) Da Schwefelkupfer in Schwefelammonium etwas löslich ist, so kann letzteres nicht zur Trennung von Antimon oder Arsen benutzt werden.

in Lösung[1]), welche in der filtrirten Flüssigkeit auf Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure wieder als Sulfüre gefällt werden. (Siehe S. 53.) Zur Trennung der beiden Sulfüre verfährt man nach S. 121.

Die in Schwefelalkalien unlöslichen Sulfide von Kupfer und Blei werden nach vollständigem Auswaschen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser in Salpetersäure auf Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure verdampft (S. 41). In der von Bleisulfat abfiltrirten Flüssigkeit kann das Kupfer, nach Verjagung des Alkohols, als Schwefelmetall (S. 42) oder als metallisches Kupfer bestimmt werden (S. 44).

Die von dem Schwefelwasserstoff-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs erhitzt, dann auf Zusatz einer Lösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure oxydirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand im Sandbade erhitzt, bis die letzten Spuren von freier Schwefelsäure entfernt sind[2]). Den Rückstand oxydirt man mit Bromwasser und führt, durch Hinzufügen der 6—7fachen Menge der abgewogenen Substanz, an Kaliumoxalat, die Chloride in Oxalate über und bringt den Rest von Eisenoxyd durch Erwärmen mit Essigsäure in Lösung. Aus der schliesslich resultirenden klaren Auflösung fällt man Nickel, Kobalt und Zink als Oxalate. Der Niederschlag wird mit der Waschflüssigkeit (gleiche Volumen concentrirter Essigsäure, Alkohol und Wasser) ausgewaschen und durch Glühen in Oxyde übergeführt. Man löst die Oxyde in Chlorwasserstoffsäure und trennt Zink, Kobalt und Nickel nach S. 65. Ist das Schwefelzink nicht rein weiss, so muss dasselbe nochmals gelöst und die Trennung wiederholt werden. Das Schwefelzink wird im Wasserstoffstrome geglüht und dann gewogen (S. 9).

---

[1]) Sind Antimon und Arsen in grösserer Menge vorhanden, so müssen die mit Schwefelnatrium digerirten, unlöslichen Schwefelmetalle mit Soda und Schwefel geschmolzen werden (S. 55).

[2]) Entfernt man die Schwefelsäure nicht vollständig, so ist die nachherige Fällung des Kobalts nicht quantitativ (Classen, Zeitschr. für analyt. Chemie **18.** Heft 4).

Kobalt und Nickel werden in dem Filtrate auf Zusatz von Ammoniak und etwas Schwefelammonium gefällt, was zweckmässig in einem verschliessbaren Kolben ausgeführt wird. Hierbei ist ein Ueberschuss des Fällungsmittels zu vermeiden, da Schwefelnickel in Schwefelammonium löslich ist. Ist das Filtrat von aufgelöstem Schwefelnickel braun gefärbt, so fügt man etwas Quecksilberoxydulnitratlösung hinzu. Das entstehende Schwefelquecksilber reisst das Schwefelnickel mit nieder, und ersteres wird beim Rösten des Niederschlages wieder verflüchtigt.

Die Schwefelmetalle von Nickel und Kobalt digerirt man mit concentrirter Salpetersäure[1]) bis zur vollständigen Zersetzung, entfernt den Ueberschuss der Säure durch Verdampfen und scheidet, aus der mit Ammoniak übersättigten Lösung, Nickel und Kobalt electrolytisch ab (S. 65). Man bestimmt das Gewicht beider Metalle und verfährt zur Trennung des Kobalts von Nickel nach S. 65.

In der von Nickel-, Kobalt-, Zinkoxalat abfiltrirten Flüssigkeit kann das Eisen, nach Verjagen von Alkohol und Essigsäure, mit Ammoniak gefällt werden (S. 5).

Handelt es sich bei der Analyse des Nickelsteins nur um Bestimmung von Kobalt und Nickel, so kann, zur Trennung des Zinks von diesen Metallen, das von Fresenius vorgeschlagene Verfahren vortheilhaft benutzt werden. Man löst die durch Glühen der Oxalate erhaltenen Oxyde in Chlorwasserstoffsäure, verdampft und versetzt den Rückstand mit Chlorammonium. Man fügt so viel von letzterem hinzu, dass auf 0,1 g Zinkoxyd etwa 2,5 g Chlorammonium kommen. Verdampft man die Lösung zur Trockne und erhitzt den Rückstand schwach, so wird mit dem Chlorammonium alles Zink als Chlorzink verflüchtigt und bleiben die Chloride von Kobalt und Nickel vollständig zurück. Zur electrolytischen Abschei-

[1]) Königswasser darf nicht angewendet werden, da das, beim Uebersättigen mit Ammoniak sich bildende Chlorammonium, der electrolytischen Abscheidung von Kobalt und Nickel entgegenwirkt (S. 50).

dung beider Metalle verdampft man wiederholt mit Salpetersäure zur Trockne und verfährt wie oben.

Zur alleinigen Bestimmung des Kupfers im Kupferstein kann das oben angegebene Verfahren eingehalten werden.

Nach der bisher üblichen Methode gestaltet sich die Bestimmung von Kobalt, Nickel und Zink wesentlich complicirter, da der Bestimmung dieser Metalle die Trennung des Eisens voraufgehen muss. Man verfährt, wie folgt.

Die von dem Schwefelwasserstoff-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird, nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs und der Oxydation des Eisens mit Salpetersäure, mit Ammoniak übersättigt und das Eisenoxydhydrat abfiltrirt. Da letzteres noch wägbare Mengen von Nickel, Kobalt und Zink enthält, so löst man den ausgewaschenen Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure, neutralisirt mit Ammoniak resp. Ammoniumcarbonat und fällt das Eisen als basisches Carbonat durch Kochen (S. 93). Das erhaltene Eisenoxyd ist auf einen Gehalt an Nickel und Kobalt zu prüfen und eventuel die Fällung zu wiederholen.

Zur Trennung des Zinks von Nickel und Kobalt verfährt man, wie oben angegeben; in der von Schwefelzink abfiltrirten Flüssigkeit werden Nickel und Kobalt auf Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium gefällt.

Die Schwefelmetalle löst man in Chlorwasserstoffsäure[1]) auf Zusatz von Salpetersäure, indem man das vom Niederschlage möglichst befreite Filter einäschert und die Asche hinzufügt, und fällt die verdünnte Flüssigkeit in einer Platin- oder Porzellanschale mit Kalilauge (S. 13). Der Niederschlag von Kobalt- und Nickeloxydulhydrat wird nach vollständigem Auswaschen durch Decantation mit heissem Wasser im Wasserstoffstrome reducirt und die erhaltenen Metalle, wie S. 13 angegeben, mit Wasser ausgezogen und nochmals geglüht. Dieselben sind gewöhnlich mit Kieselsäure, Eisenoxyd oder Thonerde verunreinigt. Man löst sie daher in Salpetersäure, filtrirt

---

[1]) Bei Gegenwart von Mangan behandelt man die Schwefelmetalle vorher mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoffwasser. (Siehe S. 117.)

die Kieselsäure ab und entfernt das Eisenoxyd, indem man das Filtrat mit Ammoniak neutralisirt und mit Ammoniumcarbonat übersättigt. Der erhaltene Niederschlag ist nach dem Filtriren wieder in Salpetersäure zu lösen und die Fällung zu wiederholen. In der von Eisen befreiten Flüssigkeit lassen sich Kobalt und Nickel direct electrolytisch abscheiden.

Will man dieses Verfahren nicht anwenden, so verdampft man das Filtrat zur Trockne, entfernt die Ammoniaksalze durch schwaches Glühen und scheidet das Kobalt aus der chlorwasserstoffsauren Lösung des Rückstandes als Kobalt-Kaliumnitrit (S. 14) und in dem erhaltenen Filtrate das Nickel als Oxydulhydrat ab (S. 14).

Zur Trennung des Kobalts von Nickel kann man dieselben auch in Kalium-Kobaltcyanid resp. Kalium-Nickelcyanür überführen und aus der alkalischen Lösung dieser Verbindungen das Nickel als Sesquioxyd fällen. Zu diesem Zwecke übersättigt man die salpetersaure Auflösung der Metalle mit Kalihydrat und fügt Cyanwasserstoffsäure hinzu, so dass der durch Kali entstandene Niederschlag wieder gelöst wird und die Flüssigkeit nach Blausäure riecht. Wird diese Lösung längere Zeit hindurch gekocht (etwa eine Stunde lang) und das verdunstende Wasser ersetzt, so geht das Kaliumkobaltcyanür in Kaliumkobaltcyanid über, während das Kaliumnickelcyanür nicht verändert wird. Durch Einleiten von Chlorgas in die erkaltete Auflösung oder durch Erwärmen mit Brom oder besser mit frisch bereitetem Natriumhypochlorit (man muss Sorge tragen, dass die Flüssigkeit alkalisch bleibt), fällt das Nickel als Sesquioxyd. Das erhaltene Nickelsesquioxyd geht durch Glühen in Nickeloxydul (NiO) über. Da dasselbe aber leicht Alkali zurückhält, so ist es zweckmässiger, den Niederschlag im Wasserstoffstrome zu glühen und das metallische Nickel zu bestimmen (S. 13).

Zur Bestimmung des Kobalts wird das Filtrat mit Salpetersäure versetzt, so dass die Flüssigkeit noch ganz schwach alkalisch reagirt, und dann Quecksilberoxydulnitrat zugefügt. Das Kobalt fällt als Quecksilberkobaltcyanid, welches nach dem Auswaschen, durch Glühen im Wasserstoffstrome, in

metallisches Kobalt übergeht. Das erhaltene Metall ist auf einen Gehalt an Kali zu prüfen (S. 13).

Die Bestimmung des Schwefels geschieht am Besten in einer besonderen Probe.

Kupfer- oder Bleispeisen.

Dieselben werden durch Verschmelzen Antimon- und Arsen-haltiger Kupfererze oder Arsen- und Nickel-haltiger Bleierze erhalten und sind Antimon- oder Arsenverbindungen von Eisen, Kobalt und Nickel, neben Schwefelverbindungen von Kupfer, Blei, Silber, Wismuth, Eisen und Zink.

Die Analyse kann, vorausgesetzt, dass der Gehalt der Speise an Blei oder Antimon nur gering ist, wie die des Kupfersteins, ausgeführt werden. Enthält die Speise Wismuth, so wird dieses in der von Bleisulfat abfiltrirten Flüssigkeit, nach Verjagung des Alkohols, als Wismuthoxychlorid abgeschieden, indem man die von Alkohol befreite Lösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt und mit Wasser stark verdünnt (S. 57).

Bei grösserem Gehalt an Antimon und Blei ist es zweckmässiger, die Substanz mit Chlorgas zu zersetzen. Man benutzt hierzu in der Regel den Fig. 26 abgebildeten Apparat.

Die Kugelröhre *k*[1]) von schwer schmelzbarem Glase, welche die fein gepulverte Substanz enthält, ist mit einem Chlorentwickelungs-Apparat und mit den Vorlagen *v* und *v'* verbunden. Der abwärts gebogene Schenkel der Kugelröhre taucht fast in die Flüssigkeit der Vorlage *v* ein. Der Gasentwickelungskolben *K* enthält gröblich gepulverten Braunstein und wird das durch Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure erzeugte Chlorgas durch die, concentrirte Schwefelsäure haltenden Flaschen *a* und *b* getrocknet.

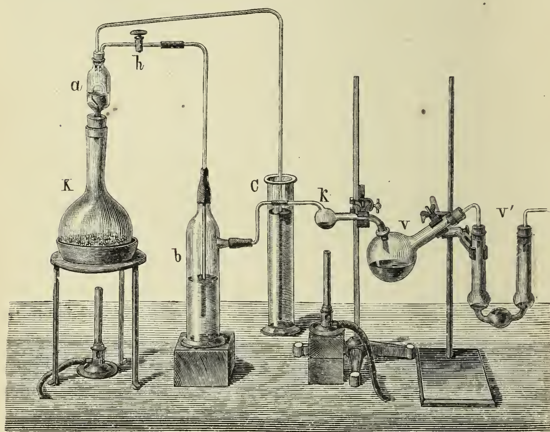
Um den Gasstrom gehörig reguliren zu können, ist an dem Kolben *K* noch ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr ange-

---

[1]) An Stelle der Kugelröhre benutze ich eine, an dem einen Ende verjüngte und umgebogene Verbrennungsröhre von schwer schmelzbarem Glase und schiebe ein kleines Porzellanschiffchen, welches die abgewogene Substanz enthält, in dieselbe hinein.

bracht, welches in den mit Kalilauge gefüllten Cylinder *C* eintaucht, so dass beim ganzen oder theilweisen Schliessen des Glashahnes *h* das Chlor in die Kalilauge geleitet und dort absorbirt werden kann. *v* und *v'* sind mit einem Gemisch gleicher Volumen Chlorwasserstoffsäure und Weinsäure theilweise gefüllt. Zur Ableitung des Chlorgases ist der äussere

Fig. 26.



Schenkel der Vorlage *v'* entweder mit einem Saugapparat oder mit einem rechtwinklig gebogenen Glasrohr verbunden, dessen Ende in verdünnte Kalilauge eintaucht.

Da Chlorgas Kautschuk stark angreift, so wendet man nur Korkstopfen an und schiebt die mit Kautschukschläuchen verbundenen Glasröhren dicht aneinander.

Ist der Apparat zusammengesetzt, so leitet man einen schwachen, continuirlichen Strom von Chlorgas über den Inhalt der Kugelröhre und setzt dies so lange fort, als hierdurch noch eine Zersetzung der Substanz stattfindet, was man an der Erwärmung der Glaskugel wahrnehmen kann. Dann erhitzt man, unter Verstärkung des Gasstromes, den Kugel-

inhalt ganz gelinde und steigert die Temperatur nach und nach, jedoch so, dass die Kugel nicht rothglühend wird. Hierdurch werden die flüchtigen Chlormetalle (Arsen, Antimon, ein Theil des Zinks und Eisens) und der Schwefel als Chlorschwefel in den abwärts gebogenen Schenkel resp. in die Vorlagen *v* und *v'* getrieben; die Chlormetalle gehen in Auflösung, während der Chlorschwefel zu Schwefelsäure oxydirt wird [1]).

Findet beim weiteren Erhitzen der Kugel keine Sublimation von Chloriden mehr statt, so treibt man, nach dem Schliessen des Glashahnes *h*, mit der Gasflamme das im gebogenen Schenkel befindliche Sublimat möglichst in die Vorlage, schneidet das Rohr hinter der Kugel ab und bringt durch zweckmässiges Neigen der Vorlage die noch an der Glasröhre haftenden Chloride in Auflösung.

Den Inhalt der Vorlagen bringt man in ein Becherglas und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum (S. 2). Hat sich in der Vorlage Schwefel abgeschieden, so filtrirt man diesen auf einem bei 100° C. getrockneten, gewogenen Filter ab und bestimmt dessen Gewicht.

Nachdem man den Ueberschuss von Baryt durch verdünnte Schwefelsäure entfernt hat, fällt man Arsen und Antimon durch Schwefelwasserstoffgas. Die erhaltenen Schwefelmetalle werden nach S. 121 getrennt.

Die von Schwefelantimon, Schwefelarsen abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch Eisen und Zink, welche nach dem Uebersättigen mit Ammoniak, auf Zusatz von Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt werden [2]). Letztere werden bei

---

[1]) Unter Umständen wird der Chlorschwefel nur theilweise zu Schwefelsäure oxydirt, was dann eintreten kann, wenn die Substanz sich mit Chlorgas so stark erhitzt, dass Chlorschwefel sublimirt, ehe die Vorlage mit Chlorgas angefüllt ist. Deshalb muss der Chlorstrom durch theilweises Schliessen des Glashahns genau regulirt werden, wodurch das zu starke Erwärmen des Kugelinhaltes resp. die Verflüchtigung von Chlorschwefel vermieden wird.

[2]) Es geht nicht an, das Filtrat direct der Lösung der im Kugelrohre *k* zurückgebliebenen Metalle hinzuzufügen, indem die Weinsäure der Fällung der Oxyde durch gewisse Reagentien entgegenwirkt.

Luftabschluss filtrirt, mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen, in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von etwas Salpetersäure gelöst und der übrigen Lösung hinzugefügt.

Die in der Kugel zurückgebliebenen, nicht flüchtigen Chloride von Kupfer, Blei, Silber, Wismuth, Kobalt, Nickel (Eisen, Zink) werden in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und nach den bereits früher angegebenen Methoden getrennt.

Rothgültigerz.

Silber, Antimon (Arsen), Schwefel und Gangart.

Das Mineral wird sehr leicht durch Chlorgas zersetzt; nach der Zersetzung enthält die Kugelröhre Chlorsilber[1]) und Gangart, welche nach S. 195 getrennt werden.

In Betreff der Bestimmung der in die Vorlage übergegangenen Verbindungen verweise ich auf das vorige Beispiel.

Fahlerze.

Kupfer, Antimon, Arsen, Silber, Blei, Eisen, Zink, Schwefel und Gangart.

Die Zersetzung wird ebenfalls durch Chlorgas bewirkt. Die Vorlage enthält Antimon, Arsen, Schwefel, sowie Eisen und Zink. Nach Abscheidung von Antimon, Arsen und Schwefelsäure (S. 183), fällt man Eisen und Zink mit Schwefelammonium, löst den Niederschlag in Salzsäure, auf Zusatz von Salpetersäure und verfährt nach S. 122.

Die Kugelröhre enthält die Chlorverbindungen von Kupfer, Silber, Blei nebst Gangart und unter Umständen noch Eisen und Zink. Diese werden in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst (wobei Chlorsilber und etwa vorhandene Gangart zurückbleiben) und nach dem Seite 163 angegebenen Verfahren getrennt.

---

[1]) Das Silber wird am Genauesten in einer besonderen Probe, durch Cupellation, bestimmt. (Siehe Bleiglanz.)

Ofensauen.

Dieselben bilden Legirungen von Eisen (als vorzüglichstem Bestandtheil), Kupfer, Silber (Gold), Blei, Molybdän, Vanadin, Kobalt, Nickel, Zink, mit Schwefel- und Phosphorverbindungen dieser Körper und enthalten ausserdem grössere oder geringere Mengen von Kohlenstoff und Kieselsäure.

Diese Substanzen lassen sich durch Erwärmen mit Salpetersäure oder Königswasser mit Hinterlassung von Kohle und Kieselsäure vollständig zerlegen. Die Trennung der Metalle gelingt indess leichter, wenn man die Zersetzung durch Chlorgas bewirkt. Bei dem grossen Eisengehalt ist es jedoch nothwendig, um eine Verstopfung des umgebogenen Schenkels der Kugelröhre zu verhüten, eine Röhre mit zwei Kugeln von schwer schmelzbarem Glase anzuwenden, damit die zweite Kugel die grösste Menge des Eisenchlorids aufzunehmen im Stande ist. Man kann das Erhitzen der Substanz im Chlorstrom so lange fortsetzen, als noch Eisenchlorid sublimirt, wobei man sicher ist, auch alles Chlormolybdän verflüchtigt zu haben. Die Zersetzung mit Chlorgas muss zu Anfang vorsichtig eingeleitet werden, was besonders dann geboten ist, wenn die Substanz fein gepulvert vorliegt. Das Erhitzen der Kugel geschieht erst dann, wenn keine sichtbare Einwirkung in der Kälte mehr stattfindet. Die Vorlage enthält nach der Zersetzung, ausser Chlorschwefel und Chlorphosphor, die Chloride von Molybdän, Vanadin und Eisen; in der Kugelröhre sind die übrigen Chlorverbindungen, ferner der Rest von Eisen, Kohle und Kieselsäure enthalten.

Den Inhalt der Vorlage verwendet man nur zur Bestimmung der Oxyde, während Schwefel- und Phosphorsäure zweckmässig in einer besonderen Menge der Substanz bestimmt werden (siehe weiter unten). Man leitet in die Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas[1]) und setzt dies so lange fort, bis die

[1]) Enthält die Substanz kein Vanadin, so übersättigt man die Flüssigkeit mit Ammoniak und Schwefelammonium, wodurch Schwefelmolybdän

über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit vollständig farblos ist. Da die Molybdänsäure nur sehr allmälich in Schwefelmolybdän übergeführt wird, so erscheint die Lösung von gebildetem Molybdänoxyd selbst nach längerem Einleiten noch blau gefärbt. Andererseits zersetzt auch das absorbirte Chlor eine grössere Menge von Schwefelwasserstoff; es ist jedoch der leichten Flüchtigkeit der gelösten Chloride wegen nicht rathsam, das Chlor vorher durch Erwärmen zu entfernen.

Der Niederschlag von Schwefelmolybdän wird auf einem bei 120° C. getrockneten Filter abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und bei derselben Temperatur bis zum constanten Gewicht getrocknet. Man erhitzt nun einen aliquoten Theil des Niederschlages im Wasserstoffstrome und bestimmt das rückständige MoS_2.

Das von Schwefelmolybdän erhaltene Filtrat enthält Vanadin und Eisen. Man versetzt dasselbe mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und fügt gelbes Schwefelammonium im Ueberschuss hinzu. Durch längeres Digeriren im Wasserbade geht alles Vanadin in Schwefelammonium über; der Rückstand ist Schwefeleisen, welches in Chlorwasserstoffsäure gelöst und nach der Oxydation mit Salpetersäure als Eisenoxydhydrat gefällt wird.

Zur Bestimmung des Vanadins wird die Auflösung in Schwefelammonium mit Salpetersäure zersetzt und abgedampft. Den Rückstand mengt man mit dem mehrfachen Gewicht von Salpeter und erhitzt in einem Porzellantiegel allmälich zum Schmelzen. Die wässerige Lösung der Schmelze wird mit Salpetersäure neutralisirt, jedoch so, dass die Flüssigkeit noch alkalisch reagirt, und die Vanadinsäure als Ammoniumvanadat gefällt. Zu diesem Zwecke fügt man zu der möglichst concentrirten Flüssigkeit eine in der Wärme gesättigte Auflösung von Chlorammonium und ein Drittel Volumen Alkohol. Nach einigen Tagen ist das Ammoniumvanadat vollständig ausge-

---

in Auflösung geht und Schwefeleisen zurückbleibt. Das weitere Verfahren siehe: Gelbbleierz. Das rückständige Schwefeleisen wird durch Glühen in Eisenoxyd übergeführt.

schieden, welches zuerst mit einer gesättigten Lösung von Chlorammonium und dann, zur Entfernung des letzteren, mit Alkohol ausgewaschen wird.

Durch allmäliches Erhitzen bei Luftzutritt geht das Ammoniumvanadat in Vanadinsäure (V_2O_5) über. Um eine Reduction derselben zu verhüten, muss der Niederschlag möglichst sorgfältig vom Filter befreit und dieses erst nach Befeuchten mit Ammoniumnitrat und Trocknen am Platindraht eingeäschert werden. Die in der Kugelröhre zurückgebliebenen Chloride werden in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Kohle auf einem Asbestfilter filtrirt. Man bestimmt die Menge derselben, indem man sie mit Kupferoxyd gemengt, im Sauerstoffstrome zu Kohlensäure oxydirt, welche von Natronkalk aufgenommen und gewogen wird. Das Nähere dieser Operation siehe: Analyse des Roheisens.

Bei Gegenwart von Silber bleibt dieses nach dem Behandeln der Chloride mit Chlorwasserstoffsäure sammt der Kohle zurück. Wenn man das Silber gleichzeitig mit der Kohle bestimmen will, glüht man den Rückstand vorerst in einer Kugelröhre in einem Strome von Wasserstoffgas, wodurch das Chlorsilber zu Silber reducirt wird, welches in verdünnter Salpetersäure gelöst und in der durch Asbest filtrirten Flüssigkeit als Chlorsilber bestimmt wird (S. 51).

Die Trennung der in Chlorwasserstoffsäure übergegangenen Chloride (Rückstand der Kugelröhre nach der Zersetzung mit Chlorgas) ergibt sich aus den vorhergegangenen Beispielen.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure löst man eine neue Menge der Substanz in Salpetersäure oder Königswasser, entfernt die Salpetersäure durch wiederholtes Abdampfen mit Chlorwasserstoffsäure und fällt die Schwefelsäure in der wässerigen, angesäuerten Lösung des Rückstandes mit Chlorbaryum.

Um die Phosphorsäure zu bestimmen, übersättigt man die salpetersaure Auflösung der Substanz mit Natriumcarbonat, dampft ab und schmilzt den Rückstand in einem Silber- oder Platintiegel mit dem gleichen Gewicht einer Mischung aus gleichen Theilen Kaliumnitrat und Natriumcarbonat. Die

wässerige Auflösung der Schmelze übersättigt man mit Schwefelammonium und digerirt längere Zeit im Wasserbade, wodurch Molybdän als Schwefelmolybdän gelöst und auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure als solches gefällt wird. Man erhitzt die angesäuerte Flüssigkeit so lange, bis sie nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, und fällt die Phosphorsäure im Filtrate, nach vorheriger Neutralisation mit Ammoniak, auf Zusatz von Chlormagnesiumlösung (S. 16).

Die ganze Menge der Vanadinsäure findet sich in der vom Magnesium-Ammoniumphosphat abfiltrirten Flüssigkeit, vorausgesetzt, dass man zur Zersetzung der Schwefelammoniumlösung eine genügend überschüssige Menge Chlorwasserstoffsäure angewendet hat.

Antimonglanz (Grauspiessglanz).

Antimon, Schwefel (Eisen, Blei, Kupfer, Arsen).

Enthält der Antimonglanz nur Antimon, Eisen und Schwefel, so kann man die fein gepulverte Probe mit Königswasser oder Kaliumchlorat und Salpetersäure oxydiren. Wird hierbei Antimonoxyd ausgeschieden, so giesst man die klare Flüssigkeit ab und löst dasselbe in einem Gemisch von Chlorwasserstoffsäure und Weinsäure, oder man setzt direct Weinsäure zu der Lösung in Königswasser.

Die von überschüssiger Säure befreite Flüssigkeit fällt man mit Chlorbaryum, nachdem man, um eine Ausscheidung von Antimonoxyd zu verhindern, vorher noch etwas Weinsäure zugefügt hat.

Der Ueberschuss von Chlorbaryum wird in der filtrirten Flüssigkeit durch Schwefelsäure abgeschieden und das Antimon in dem Filtrat als Schwefelantimon gefällt und nach S. 53 bestimmt.

Zur Bestimmung des Eisens übersättigt man die von Schwefelantimon abfiltrirte Lösung mit Ammoniak und fügt etwas Schwefelammonium hinzu. Hat sich das Schwefeleisen vollständig abgeschieden, was durch Erwärmen der Flüssigkeit beschleunigt werden kann, so wird dasselbe bei Luftabschluss

filtrirt, mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen und in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Kaliumchlorat oder Bromwasser gelöst. Aus dieser Lösung fällt Ammoniak Eisenoxydhydrat, welches nach dem S. 15 angegebenen Verfahren bestimmt wird.

Sind in dem Antimonglanz noch die oben angeführten Metalle, besonders Blei, enthalten, so muss derselbe durch Chlorgas zersetzt werden. Es sublimiren die Chlorverbindungen von Antimon, Arsen, Schwefel und Eisen über, welche auf die S. 183 angegebene Art bestimmt werden.

Da der Antimonglanz schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Chlorgas lebhaft zersetzt wird, so muss man, um zu rasches Sublimiren von Chlorschwefel zu verhüten (siehe S. 183 Anmerkung), den Chlorstrom genau reguliren und das Chlorgas zuerst in ganz schwachem Strome durch die Kugelröhre streichen lassen.

Die Kugelröhre enthält die Chlorverbindungen von Blei, Kupfer und den Rest von Eisen. Dieselben werden in Wasser auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gelöst und Blei und Kupfer nach S. 41 getrennt.

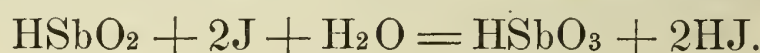
In der von Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Eisen als Eisenoxydhydrat.

In vielen Fällen handelt es sich bei der Analyse von Antimonglanz (oder anderer Antimonerze) nur um Bestimmung des Antimons; diese wird entweder gewichtsanalytisch oder volumetrisch ausgeführt. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Antimons übersättigt man die erhaltene Auflösung mit Ammoniak und Schwefelammonium, digerirt längere Zeit im Wasserbade und verfährt genau, wie S. 53 angegeben. Bei Gegenwart von Kupfer ersetzt man das Schwefelammonium durch Schwefelnatrium. Sind dem Antimonglanz erhebliche Mengen anderer Metalle beigemengt, so gelingt es nicht, sämmtliches Schwefelantimon in das Schwefelalkali überzuführen; man muss dann die rückständigen Sulfide mit Natriumcarbonat und Schwefel schmelzen (S. 55).

Aus der Auflösung in Schwefelalkalien wird das Schwefelantimon auf Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoff- oder

Schwefelsäure gefällt und nach dem S. 53 angegebenen Verfahren bestimmt. Man kann auch das erhaltene Schwefelantimon mit Chlorwasserstoffsäure zersetzen und das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas in Bromlösung leiten (S. 147). Aus der erhaltenen Menge Schwefelsäure wird die des Antimons berechnet. $Sb_2S_3 : 3BaSO_4$, also $BaSO_4 : {}^2/_3 Sb$.

Die maassanalytische Bestimmung des Antimons gründet sich darauf, dass Antimonoxyd in alkalischer Lösung sich mit Jod zu Antimonsäure und Jodwasserstoffsäure umsetzt:



$$HSbO_2 + 2J + H_2O = HSbO_3 + 2HJ.$$

Wendet man zur Zersetzung eine Jodlösung von bekanntem Gehalt (etwa $^1/_{10}$ Normallösung, welche man durch Auflösen von 12,653 g Jod in Jodkalium und Verdünnen zu 1 Liter erhält), an, so entsprechen also 2 Atome verbrauchten Jods einem Molekül Antimonoxyd. Das Ende der Reaction wird durch Hinzufügen von Stärkelösung zu der Antimonoxydlösung ermittelt. Sobald die Flüssigkeit von Jodstärke blau gefärbt wird, ist die Oxydation des Antimonoxyds vollendet.

Man löst das Schwefelantimon in Chlorwasserstoffsäure, erwärmt, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, versetzt mit Weinsäure oder Seignettesalz und übersättigt mit einer Lösung von Natriumhydrocarbonat. Nach Hinzufügen von etwas Stärke lässt man aus der Bürette so lange Jodlösung hinzufliessen, bis die blaue Farbe der Jodstärke auftritt.

Hat man t CC. Jodlösung verbraucht und bezeichnet a den Gehalt an Jod in 1 CC. der Lösung, so ist:

$$2J : HSbO_2 = at : x \quad \text{oder} \quad 2J : Sb = at : x.$$

Der Titer der Jodlösung wird zweckmässig auf Brechweinstein festgestellt, und es ist rathsam, hierbei dieselben Verhältnisse wie bei der Titrirung (ähnliche Concentration, gleiche Mengen Weinsäure und Natriumhydrocarbonat etc.) einzuhalten.

Bournonit und **Antimonkupferglanz.**

Antimon, Blei, Kupfer (Eisen) und Schwefel.

Das fein gepulverte Mineral wird durch Chlorgas zersetzt und die Analyse selbst wie vorhin ausgeführt.

Zinkenit.

Antimon, Blei (Silber, Kupfer, Eisen), Schwefel.

Die Zersetzung geschieht wie vorhin. Da der Zinkenit in Chlorwasserstoffsäure vollständig (mit Ausnahme des etwa vorhandenen Silbers, welches als Chlorsilber zurückbleibt) löslich ist, so können die Metalle auch in dieser Lösung bestimmt werden. Man übersättigt die Flüssigkeit mit Ammoniak und Schwefelammonium (bei Gegenwart von Kupfer mit Schwefelnatrium) und verfährt, wie S. 53 angegeben.

Die Sulfüre von Blei, Silber, Kupfer und Eisen werden nach dem vollständigen Auswaschen in Salpetersäure gelöst und das Blei als Bleisulfat gefällt (S. 41). Aus der filtrirten Flüssigkeit wird, nach der Verjagung des Alkohols, zuerst das Silber als Chlorsilber und im Filtrate das Kupfer als Schwefelkupfer gefällt (S. 51).

Nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs und Oxydation mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat fällt man das Eisenoxyd mit Ammoniak.

Wendet man zur Lösung des Minerals Chlorwasserstoffsäure an, so muss der Schwefel besonders bestimmt werden, was sehr gut nach der unter Analyse des Ultramarins (S. 147) angegebenen Methode ausgeführt werden kann.

Nach Wöhler verliert der Zinkenit durch Glühen im Wasserstoffstrome sämmtlichen Schwefel als Schwefelwasserstoffgas und bleibt reines Antimonblei (Silber, Kupfer, Eisen) zurück. Hiernach lässt sich die Analyse in der Art ausführen, dass man ein Porzellanschiffchen mit der abgewogenen Probe in eine Porzellan- oder Verbrennungsröhre schiebt und im Wasserstoffstrome glüht. Das Gemenge von Schwefelwasser-

stoff und Wasserstoffgas leitet man in Bromlösung (S. 147) und berechnet aus der gebildeten Schwefelsäure den Gehalt an Schwefel.

Nach beendigter Zersetzung löst man den Rückstand im Porzellanschiffchen in einem Gemisch von Salpetersäure und Weinsäure und verfährt wie vorhin.

Antimonnickelglanz.

Antimon, Nickel und Schwefel.

Das Mineral kann ebenfalls durch Chlorgas zersetzt werden. Das in der Kugel zurückbleibende Nickelchlorür wird in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Kalilauge gefällt. Durch Glühen des Nickeloxydulhydrats im Wasserstoffstrome geht dasselbe in metallisches Nickel über (S. 14).

Arsennickel (Kupfernickel).

Nickel, Arsen (Eisen, Blei, Schwefel).

Das fein gepulverte Mineral wird in Königswasser gelöst und die Salpetersäure durch wiederholtes Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure entfernt. Nach der Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure mit schwefeliger Säure fällt man das Arsen (und Blei) mit Schwefelwasserstoffgas. Durch Digeriren der Schwefelmetalle mit Schwefelammonium geht das Schwefelarsen in Auflösung. Das ungelöst zurückbleibende Schwefelblei wird im Wasserstoffstrome geglüht und gewogen (S. 22).

Aus der Auflösung in Schwefelammonium fällt man das Schwefelarsen auf Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure, oxydirt dasselbe mit conc. Salpetersäure und bestimmt das Arsen nach S. 72.

In der von Schwefelblei etc. abfiltrirten Flüssigkeit trennt und bestimmt man Nickel nach S. 177.

Der Schwefel wird zweckmässig in einer besonderen Probe durch Oxydation des Minerals mit Salpetersäure oder Königswasser bestimmt.

Kobaltkies.

Bestandtheile: Kobalt und Schwefel.

Das fein gepulverte Mineral wird mit Königswasser zersetzt, eingedampft und der Rückstand zur Verjagung der Schwefelsäure im Sandbade erhitzt (S. 177). Zur Bestimmung des Kobalts verfährt man nach S. 13.

Kobaltglanz.

Kobalt, Eisen (Kupfer, Antimon), Arsen und Schwefel.

Die Methode der Analyse ergibt sich aus den vorigen Beispielen (siehe z. B. Nickelstein S. 176). Der Kobaltglanz wird durch Salpetersäure zersetzt, welche durch Eindampfen mit Chlorwasserstoffsäure entfernt wird. Die chlorwasserstoffsaure Lösung des Rückstandes wird zur Reduction der Arsensäure mit schwefeliger Säure erwärmt und durch nachheriges Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, Arsen, Antimon und Kupfer gefällt. Durch Digeriren mit Schwefelnatrium (S. 176) trennt man Kupfer von Arsen und Antimon und bestimmt das erstere entweder direct als Schwefelkupfer, oder man löst das letztere und scheidet das Kupfer electrolytisch ab (S. 44). Aus der Lösung in Schwefelnatrium fällt man die Sulfüre von Arsen und Antimon mit verdünnter Schwefelsäure und verfährt zu deren Trennung nach S. 121.

Die vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, welche noch Kobalt und Eisen enthält, wird zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs erhitzt und schliesslich, nach Hinzufügen einer Lösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure, zur Trockne verdampft.

Zur Entfernung der freien Schwefelsäure erhitzt man den Rückstand im Sandbade, führt Eisen und Kobalt in Oxalate über und fällt das Kobalt auf Zusatz von Essigsäure. Man verfährt, wie S. 177 (178) angegeben.

Kobaltarsenkies.

Kobalt, Eisen, Arsen und Schwefel.

Die Analyse kann wie die des Kobaltglanzes ausgeführt werden.

Weissbleierz.

Bleioxyd (Eisenoxyd, Kalk) und Kohlensäure.

Das gepulverte, bei 100° C. getrocknete Mineral löst man in verdünnter Salpetersäure und fällt das Blei entweder als Sulfat (S. 41) oder Sulfid (S. 22).

Das Filtrat wird nach dem eventuelen Verjagen des Schwefelwasserstoffs mit Salpetersäure oxydirt, die kleine Menge Eisenoxyd mit Ammoniak und dann der Kalk mit Ammoniumoxalat gefällt (S. 1).

Die Kohlensäure wird in einer besonderen Menge nach S. 25 bestimmt.

Bleiglanz.

Blei (Antimon, Arsen, Kupfer, Silber, Gold, Zink, Eisen) Schwefel und Gangart.

Antimonreiche Bleiglanze werden am Besten durch Chlorgas zersetzt. Wendet man bei Gegenwart von Antimon Salpetersäure oder andere Oxydationsmittel zur Lösung an, so ist das ausgeschiedene Bleisulfat stets antimonhaltig.

Bei der Zersetzung mit Chlorgas enthält die Vorlage Schwefelsäure, Antimon, Arsen, ferner einen Theil des Eisens und Zink. In Betreff der Analyse dieser Körper verweise ich auf S. 183.

Die Kugelröhre enthält die Chlorverbindungen von Blei, Silber, Kupfer und den Rest des übergegangenen Eisens und Zinks. Die Trennung dieser Körper ergibt sich ebenfalls aus dem Vorhergehenden, weshalb ich den Gang nur kurz andeute. Man löst den Inhalt der Kugel in verdünnter

Chlorwasserstoffsäure, wobei sich das Chlorblei grösserentheils wieder ausscheidet und nur durch wiederholtes Kochen mit Wasser vollständig in Lösung geht. Der unlösliche Rückstand ist Chlorsilber und Gangart [1]). Man scheidet zuerst das Blei durch Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure ab und fällt im Filtrate das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas (S. 51), oder electrolytisch (S. 44).

Nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs verfährt man zur Trennung des Eisens von Zink nach einer bei Analyse der Zinkblende angegebenen Methode.

Bei der Zersetzung des Bleiglanzes mit starker Salpetersäure scheidet sich ein grosser Theil des Bleis als Bleisulfat ab. Dieses lässt sich durch wiederholtes Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure in Lösung bringen und von der Gangart trennen. Man kann aber auch die salpetersaure Lösung mit verdünnter Schwefelsäure verdampfen und das Blei vollständig abscheiden (S. 41). Man bestimmt in diesem Falle das Gewicht von Bleisulfat und Kieselsäure, und digerirt dann die Masse mit einer Auflösung von Ammoniumacetat oder Ammoniumtartrat. Das Bleisulfat geht hierdurch vollständig in Lösung. Die rückständige Gangart wird gewogen und die Menge des Bleisulfats ergibt sich aus der Differenz.

In der von Bleisulfat abfiltrirten Flüssigkeit sind die anderen Metalle enthalten, deren Trennung sich aus dem Früheren ergibt.

Gewöhnlich handelt es sich bei der Analyse des Bleiglanzes nur um Bestimmung von Blei und Silber, wozu fast ausschliesslich die nachfolgenden Methoden angewendet werden.

Man mengt 25 g des fein gepulverten Erzes in einem

---

[1]) Das Silber wird in der Regel durch Abtreiben bestimmt. (Siehe weiter unten.) Um die Menge der Gangart neben Chlorsilber zu bestimmen, glüht man den Rückstand im Wasserstoffstrome, wodurch metallisches Silber und eine Verbindung von Silber mit Silicium entsteht. Durch Erwärmen des Rückstandes mit verdünnter Salpetersäure geht alles Silber in Auflösung. Die Kieselsäure resp. Gangart wird durch Eindampfen der Flüssigkeit im Wasserbade vollständig abgeschieden. Die wässerige Lösung des Rückstandes kann zur Bestimmung des Silbers dienen.

schmiedeeisernen Tiegel mit der 2—3fachen Menge von Soda, bedeckt die Probe mit einer Schicht Borax und stellt den Tiegel entweder in die heisse Muffel eines Probirofens oder direct in das Coksfeuer eines Windofens. Ist der Inhalt des Tiegels in Fluss gerathen, so schliesst man die Zugöffnungen, wodurch die Temperatur sinkt, und lässt den Tiegel noch etwa 10 Minuten im Feuer, was sich übrigens nach der Schmelzbarkeit der in dem Erze enthaltenen Beimengungen richtet. Sobald die Masse ruhig fliesst, hebt man den Tiegel aus dem Ofen, vereinigt die Bleikügelchen durch wiederholtes Aufklopfen des Tiegels, giesst zuerst die Schlacke und dann das auf dem Boden angesammelte flüssige Blei in eine kleine Metallform ab. Bei einiger Uebung gelingt es leicht, das Blei ganz frei von Schlacke abzugiessen und einen Regulus zu erhalten, welcher direct gewogen werden kann. Ist dem Blei Schlacke beigemengt, so wird diese durch Aushämmern des Regulus entfernt und das Blei nach dem Abwaschen mit Wasser gewogen.

Das reducirte Blei enthält die ganze Menge des im Erze enthaltenen Silbers[1]. Um dieses zu bestimmen, wird das Blei abgetrieben, d. h. durch oxydirendes Erhitzen in Bleioxyd (Glätte) übergeführt. Zu diesem Zwecke legt man das Blei in eine vorher ausgeglühte Kapelle und setzt diese in die glühende Muffel. Sobald das Blei geschmolzen ist, muss man durch theilweises Schliessen der Zugöffnung die Hitze so reguliren, dass die Probe nicht zu heiss wird, wodurch sich leicht ein Theil des Silbers oxydirt und mit dem Bleioxyd von der Kapelle aufgesogen würde. Andererseits darf die Temperatur aber nicht so heruntersinken, dass die Probe erstarrt (erfriert). Ist letzteres eingetreten, so gelingt es schwer, die Probe wieder ins Treiben zu bringen.

Der Punkt, wann alles Blei abgetrieben ist, lässt sich leicht erkennen; es tritt dann an Stelle des mit einem Blei-

---

[1] Bleiarme Erze werden behufs Silberbestimmung mit einem Ueberschuss von silberfreier Bleiglätte gemengt und, wie oben angegeben, reducirt.

oxydhäutchen bedeckten flüssigen Metallkorns die blanke Farbe des Silbers auf. Man nimmt dann die Kapelle aus der Muffel heraus und reinigt das noch heisse Silberkorn durch Ausglätten auf einem kleinen Stahlambos von dem anhängenden Bleioxyd.

Enthält der Bleiglanz Gold, so ist dies in dem Silberkorn enthalten. Man löst dann das Silber in einem gewogenen Porzellantiegel in verdünnter Salpetersäure, wäscht das rückständige Gold durch Decantation mit Wasser vollständig aus (welches ohne den geringsten Verlust bewerkstelligt werden kann) und bestimmt nach schwachem Erhitzen dessen Gewicht.

Gelbbleierz.

Bleimolybdat.

Das Mineral lässt sich leicht durch Schmelzen mit einem Gemisch von gleichen Theilen Natriumcarbonat und Schwefel zersetzen. Man verfährt hierbei, wie S. 55 angegeben wurde, und laugt die erhaltene Schmelze mit Wasser aus. Die Auflösung enthält das Molybdän als Schwefelmolybdännatrium, aus welcher, auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, Schwefelmolybdän niederfällt. Man nimmt die Zersetzung am Besten in der Siedhitze vor und kocht so lange, bis alles Schwefelwasserstoffgas entfernt ist. Das Schwefelmolybdän wird auf einem bei 120° C. getrockneten Filter abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und ein aliquoter Theil des bei derselben Temperatur getrockneten Niederschlages im Wasserstoffstrome geglüht. Der Rückstand ist MoS_2.

Das rückständige Schwefelblei wird nach dem vollständigen Auswaschen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser als solches bestimmt (S. 22).

Pyromorphit (Grün- und Braunbleierz).

Bleiphosphat und Chlorblei, zuweilen auch Bleisulfat, neben Bleiarsenat und Fluorcalcium.

Zur Bestimmung von Bleioxyd, Kalk, Phosphorsäure

und Arsensäure digerirt man das fein gepulverte Mineral mit Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung und dampft die Flüssigkeit auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure im Wasserbade ein. Da die Salpetersäure der Fällung der Arsensäure durch Schwefelwasserstoff entgegenwirkt, so ist es nothwendig, den Rückstand nochmals mit starker Chlorwasserstoffsäure zu befeuchten, das Abdampfen zu wiederholen und schliesslich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure zu lösen. Das sich ausscheidende Chlorblei wird, nach dem Abgiessen der klaren Flüssigkeit, durch wiederholtes Auskochen mit Wasser in Lösung gebracht und in die vorher mit schwefeliger Säure reducirte Lösung ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet. Den Niederschlag von Schwefelarsen und Schwefelblei digerirt man mit Schwefelammonium, bestimmt das rückständige Schwefelblei durch Glühen im Wasserstoffstrom (S. 22) und fällt das Schwefelarsen aus seiner Lösung in Schwefelammonium auf Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Das erhaltene Schwefelarsen wird mit conc. Salpetersäure oxydirt und schliesslich in Ammonium-Magnesiumarsenat übergeführt (S. 72).

In der vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit wird auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen im Wasserbade (bis zur Verjagung der Chlorwasserstoffsäure) das Calcium in Calciumsulfat übergeführt. Den Rückstand übergiesst man mit Alkohol, filtrirt, wäscht das Calciumsulfat mit Alkohol aus und glüht.

Die Phosphorsäure wird in dem Filtrate nach vorheriger Neutralisation durch Ammoniak, mit Chlormagnesiumlösung gefällt (S. 16). Da bei Gegenwart von Schwefelsäure diese leicht in den Magnesiumniederschlag übergeht, so ist es nothwendig, den unvollständig ausgewaschenen Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure zu lösen und das Ammonium-Magnesiumphosphat nochmals auf Zusatz von Ammoniak und etwas Chlormagnesiumlösung zu fällen.

Zur Bestimmung des Chlors verfährt man nach S. 130.

Die Schwefelsäure wird in der salpetersauren Auflösung, nach Abdampfen der überschüssigen Salpetersäure durch Chlorbaryum gefällt (S. 2).

Die directe Bestimmung von Fluor neben Phosphorsäure, Blei etc. bietet grosse Schwierigkeiten und ist nicht genau auszuführen, weshalb dasselbe aus der Differenz berechnet werden muss.

Bleistein.

Blei, Kupfer, Eisen (Silber, Antimon, Nickel, Zink), Schwefel.

Die Zersetzung der fein gepulverten Substanz kann durch Chlor bewirkt und die Analyse überhaupt nach S. 182 ausgeführt werden.

Mennige.

Die Mennige des Handels enthält neben Bleitetraoxyd gewöhnlich kleine Mengen von Arsen (Antimon), Kupfer, Silber, Eisen, Zink, Kalk, Kieselsäure und Kohlensäure. Ist das Bleioxyd bei der Darstellung der Mennige nicht vollständig oxydirt worden, so bildet dieselbe ein Gemenge von Bleitetraoxyd mit Bleioxyd. Um die Menge des letzteren zu bestimmen, digerirt man die fein gepulverte, bei 100° C. getrocknete Substanz mit einer Lösung von neutralem Bleiacetat, worin sich das Bleioxyd vollständig löst. Das rückständige Bleitetraoxyd wird auf einem gewogenen Filter abfiltrirt und bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Zur Bestimmung der in der Mennige enthaltenen Verunreinigungen löst man die bei 100° C. getrocknete Substanz in verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Scheidet sich hierbei Chlorblei ab, so kann dies leicht durch wiederholtes Erwärmen mit Wasser in Lösung gebracht werden. Etwa vorhandenes Chlorsilber und Kieselsäure[1]) bleiben hierbei ungelöst zurück. Diese werden abfiltrirt und das Filtrat zur Bestimmung des Bleis nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure abgedampft (S. 41).

---

[1]) Chlorsilber und Kieselsäure sind nach S. 195 zu trennen.

Arsen, Antimon und Kupfer werden in der von Bleisulfat abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffgas gefällt und die beiden ersteren durch Digeriren der erhaltenen Schwefelmetalle mit Schwefelnatrium getrennt und, wie S. 121 angegeben wurde, bestimmt. Das in Schwefelnatrium unlösliche Schwefelkupfer wird nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser im Wasserstoffstrome geglüht und gewogen.

Zur Bestimmung des Silbergehaltes der Mennige müssen mindestens 25 g angewandt werden, und man stellt sich, durch Schmelzen mit Soda und Borax, zuerst einen Bleiregulus dar. Das Silber bleibt nach dem Abtreiben des Bleis in der Kapelle zurück (S. 196).

In dem vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage erhaltenen Filtrate werden Eisen, Zink und Kalk, wie gewöhnlich getrennt.

Der Kohlensäuregehalt der Mennige wird nach S. 25 ermittelt. Da das Bleitetraoxyd aber mit Chlorwasserstoffsäure in Bleichlorid und Chlorgas zerfällt, so muss zur Zersetzung verdünnte Schwefelsäure angewendet werden.

Zinnober.

Enthält ausser Schwefelquecksilber noch Eisenoxyd, Manganoxyd (Kupfer), Kalk und Thonerde.

Bestimmung des Schwefels. Die Ueberführung des Schwefels in Schwefelsäure kann durch Behandeln der fein gepulverten Substanz mit Königswasser oder Salpetersäure und Kaliumchlorat (S. 46), oder auch mit salzsaurem Brom geschehen (S. 168).

Eine weitere Methode beruht auf der Oxydirbarkeit des Schwefels durch Chlorgas, bei Gegenwart von Kali- oder Natronlauge. Man suspendirt die fein gepulverte Substanz in verdünnter Kali- oder Natronlauge und leitet unter Erwärmen so lange Chlorgas in die Flüssigkeit, bis die rothe Farbe des Zinnobers in die braunrothe des Quecksilberoxyds übergegangen ist; oder man setzt das Einleiten so lange fort, bis das Queck-

silberoxyd vollständig in weisses Chlorid übergeführt worden ist. Nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure wird die Schwefelsäure wie gewöhnlich bestimmt (S. 2).

Bestimmung des Quecksilbers und der übrigen Oxyde. Man bereitet sich eine Auflösung der Substanz in Königswasser und dampft auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure im Wasserbade zur Trockne ab. Die chlorwasserstoffsaure Lösung des Rückstandes wird zur Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul mit schwefeliger Säure gekocht und das Quecksilber durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Das Schwefelquecksilber (HgS) wird auf einem bei 100° C. getrockneten Filter filtrirt, mit Wasser ausgewaschen und bei derselben Temperatur bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Hat man die Reduction mit schwefeliger Säure unterlassen, oder nur unvollständig ausgeführt, so ist dem Quecksilbersulfid Schwefel beigemengt. Um diesen zu entfernen, giesst man auf den trockenen Niederschlag wiederholt kleine Mengen von Schwefelkohlenstoff, bis ein Tropfen des Filtrats auf dem Uhrglase verdunstet keinen Rückstand von Schwefel hinterlässt. Bei einiger Menge von Schwefel ist es zweckmässiger, denselben durch Erwärmen mit einer Auflösung von Natriumsulfit in Lösung zu bringen. Man breitet dann das Filter auf einer Glasplatte aus, und erwärmt, nachdem man den Niederschlag in eine Porzellanschale gespritzt hat, mit Natriumsulfit. Das Filter wird nach dem Trocknen wieder zusammengelegt und das reine Schwefelquecksilber abfiltrirt, welches mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet wird.

Bei Gegenwart von Kupfer ist diese Methode nicht anwendbar, indem sich das Schwefelkupfer nicht genau von dem Schwefelquecksilber trennen lässt. In diesem Falle versetzt man die chlorwasserstoffsaure Lösung mit einem Ueberschuss von phosphoriger Säure, wodurch das Quecksilberchlorid zu unlöslichem Chlorür (Hg_2Cl_2) reducirt wird. Nach 12stündigem Stehen an einem mässig erwärmten Orte filtrirt man den Niederschlag auf einem bei 100° C. getrockneten Filter, wäscht mit heissem Wasser aus und trocknet bei obiger Temperatur bis zum constanten Gewicht.

Das Kupfer wird dann in der filtrirten Flüssigkeit als Schwefelkupfer bestimmt (S. 51).

Das vom Schwefelkupfer erhaltene Filtrat enthält noch die übrigen Oxyde, deren Trennung bereits S. 75 abgehandelt wurde.

Wenn es sich bei der Analyse eines Quecksilbererzes um alleinige Bestimmung von Quecksilber handelt, so kann dasselbe auch mit Zinnchlorür als metallisches Quecksilber gefällt werden. Man fügt zu der chlorwasserstoffsauren, von Salpetersäure vollständig befreiten Lösung eine klare Lösung von Zinnchlorür (welche man durch Auflösen von Zinn in Chlorwasserstoffsäure erhält) im Ueberschuss und erhitzt zum Kochen. Das Quecksilberchlorid wird hierbei vollständig, unter Bildung von Zinnchlorid, zu Metall reducirt. Hat sich der Niederschlag vollständig abgesetzt, so giesst man die klare Flüssigkeit ab und vereinigt die Quecksilberkügelchen zu einer zusammenhängenden Kugel, welches leicht geschieht, wenn der Rückstand nochmals mit etwas Zinnchlorür auf Zusatz einiger Tropfen Chlorwasserstoffsäure erhitzt wird. Das Quecksilber wird zuerst mit Chlorwasserstoffsäure enthaltendem und zuletzt mit reinem Wasser durch Decantation ausgewaschen und dann in einen tarirten Porzellantiegel abgegossen. Das dem Metall anhaftende Wasser lässt sich zum grösseren Theil durch Filtrirpapier entfernen; man bringt den Tiegel schliesslich unter einen, mit concentrirter Schwefelsäure beschickten Exsiccator und bestimmt das Gewicht des vollständig trockenen Quecksilbers.

Enthält der Zinnober bedeutende Mengen anderer Metallverbindungen, so ist es noch am zweckmässigsten, die Zersetzung des Minerals in einem Strome von Chlorgas zu bewirken (S. 181), wodurch das Quecksilber als Chlorid verflüchtigt wird und in der Vorlage bestimmt werden kann.

Molybdänglanz.

Schwefelmolybdän.

Die Zersetzung des Minerals kann, ähnlich wie die des Gelbbleierzes, durch Schmelzen mit Soda und Schwefel

geschehen. Das Schwefelmolybdän wird aus der wässerigen Lösung der Schmelze durch Chlorwasserstoffsäure ausgeschieden und nach S. 186 bestimmt.

Sind dem Molybdänglanz andere Metalle beigemengt, so bleiben diese nach dem Lösen der Schmelze in Wasser als Schwefelmetalle zurück.

Die Schwefelbestimmung wird in einer besonderen Probe, durch Schmelzen mit einem Gemisch von Natriumcarbonat und Kaliumchlorat, ausgeführt (S. 169).

Wismuthglanz.

Wismuth (Kupfer, Blei, Gold, Tellur, Arsen, Eisen, Kobalt, Nickel), Schwefel.

Das Mineral kann durch Digeriren mit concentrirter Salpetersäure zersetzt werden. Bleibt hierbei ein Theil ungelöst zurück, so schmilzt man den Rückstand mit Kaliumhydrosulfat. Nach dem Verdampfen der überschüssigen Salpetersäure im Wasserbade versetzt man mit Chlorwasserstoffsäure und verdünnt mit einer grossen Menge Wasser, wodurch Wismuthoxychlorid ausgeschieden wird, welches nach dem S. 57 angegebenen Verfahren in metallisches Wismuth übergeführt wird.

Das Filtrat enthält die übrigen Metalle. Zur Bestimmung des Tellurs entfernt man die Salpetersäure durch Abdampfen, löst den Rückstand in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und scheidet das Tellur durch Erhitzen mit einem Ueberschuss von schwefeliger Säure oder Kaliumhydrosulfit als metallisches Tellur ab. War die Auflösung verdünnt oder nur eine geringe Menge von Tellur vorhanden, so muss, um die vollständige Ausfällung zu ermöglichen, die Flüssigkeit mehrere Tage an einem warmen Orte stehen. Das ausgeschiedene Tellur wird durch Decantation mit schwefeliger Säure ausgewaschen und auf einem bei 100° C. getrockneten Filter bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Ist das Wismutherz goldhaltig, so wird das Gold gleichzeitig mit dem Tellur ausgeschieden. Man behandelt dann den gewogenen Niederschlag mit Salpetersäure, wodurch das

Tellur gelöst wird, und bestimmt das rückständige Gold. Oder man löst beide Körper in Königswasser, entfernt die Salpetersäure durch Eindampfen und reducirt die chlorwasserstoffsaure Lösung des Rückstandes mit einer concentrirten Lösung von Eisenoxydulsulfat, wodurch nur metallisches Gold ausgeschieden wird.

Die Trennung der übrigen, in der von Tellur resp. Gold abfiltrirten Flüssigkeit befindlichen Metalle ergibt sich aus dem Vorhergegangenen.

Uranpecherz.

Uranoxyduloxyd mit schwankenden Mengen von Blei, Kupfer, Wismuth, Arsen, Antimon, Schwefel, Selen, Vanadin, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Zink, Kalk, Magnesia, Natron, Kohlensäure, Kieselsäure und Wasser.

Enthält das Mineral Selen, so empfiehlt es sich zur Bestimmung desselben die fein gepulverte Substanz in einem Strome von Chlorgas zu erhitzen (S. 181); hierdurch wird neben den Chlorverbindungen von Wismuth, Arsen, Antimon, Schwefel und Eisen, alles Selen als Chlorselen verflüchtigt. Nach beendigter Zersetzung wird die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit zur Verjagung des Chlors im Wasserbade schwach erwärmt und das Selen durch Reduction mit schwefeliger Säure oder Kaliumhydrosulfit als metallisches Selen gefällt. Man verfährt hierbei genau, wie bei der Bestimmung des Tellurs angegeben wurde (S. 203).

Das Vanadin wird ebenfalls zweckmässig in einer besonderen Menge der Substanz bestimmt. Man schmilzt die fein gepulverte Substanz in einem Silbertiegel etwa eine Stunde lang mit dem gleichen Gewicht von Kaliumnitrat und laugt mit Wasser aus, wodurch alles Vanadin als Kaliumvanadat in Auflösung geht. Aus dieser Flüssigkeit wird die Vanadinsäure, nach der Neutralisation mit Salpetersäure, durch Chlorammonium gefällt (S. 186).

Zur Bestimmung der übrigen Oxyde digerirt man die

fein gepulverte Substanz mit Salpetersäure. Bleibt hierbei ein Rückstand, so wird derselbe durch Erwärmen mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzt und die Kieselsäure abfiltrirt. Nach Verjagung der überschüssigen Säure reducirt man die Arsensäure zu arsenige Säure, mit schwefeliger Säure, und fällt die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle durch dieses Reagens. Arsen und Antimon (Selen) werden durch Digeriren der Schwefelmetalle mit Schwefelammonium, oder bei Gegenwart von Kupfer mit Schwefelnatrium, getrennt. Die in Schwefelalkalien unlöslichen Schwefelmetalle löst man in Salpetersäure und trennt Wismuth und Blei nach der S. 57 angegebenen Methode. Das vom Wismuthoxychlorid erhaltene Filtrat enthält noch Kupfer, welches als Schwefelkupfer oder metallisches Kupfer bestimmt wird.

Die vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit neutralisirt man mit Ammoniak, fügt Ammoniumcarbonat und Schwefelammonium hinzu und zwar ersteres im Ueberschusse, um die Fällung des Urans durch Schwefelammonium zu verhindern. Da bei einiger Menge von Eisen, Kobalt etc. jedoch leicht ein Theil des Urans bei den Schwefelmetallen zurückbleibt, so löst man diese in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von etwas Salpetersäure und scheidet Eisenoxyd und Uranoxyd (mit kleinen Mengen von Kobalt und Nickel) durch Ammoniak ab. Es ist, zur Entfernung der mitgefällten Oxyde von Kobalt und Nickel, nothwendig, den abfiltrirten Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure zu lösen und die Fällung mit Ammoniak zu wiederholen. Um nun das Eisen von Uran zu trennen, glüht man die getrockneten Oxyde im Wasserstoffstrome, wodurch das Eisenoxyd zu Metall und das Uranoxyd zu Oxydul reducirt wird. Durch Behandeln des Rückstandes mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure geht das Eisen vollständig in Lösung. Das ungelöst zurückbleibende Uranoxydul (UO) wird nochmals im Wasserstoffstrome geglüht und als solches gewogen.

Die Hauptmenge des Urans befindet sich in der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Schwefelammoniumflüssigkeit. Ist das Filtrat von etwas gelöstem Schwefelnickel braun gefärbt,

so wird letzteres mit einigen Tropfen Quecksilberoxydulnitrat abgeschieden (S. 178). Man säuert dann die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure an, verjagt den Schwefelwasserstoff und fällt das Uran in dem Filtrat, nach vorheriger Oxydation mit Salpetersäure, durch Ammoniak. Das erhaltene Uranoxydhydrat wird durch Glühen im Wasserstoffstrome in Uranoxydul übergeführt.

Kobalt, Nickel, Zink, Mangan, Kalk werden in der vom Eisenoxyd-Uranoxydniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit nach dem S. 116 angegebenen Verfahren getrennt.

Die alkalischen Erden und Alkalien sind zum Theil in der vom Uranoxydhydrat-Niederschlage, die grösste Menge des Kalks aber in der vom Eisenoxyd-Uranoxydniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit enthalten.

Kohlensäure und Schwefel werden in besonderen Mengen, die erstere nach S. 25, der Schwefel nach S. 146 bestimmt.

Entwickelt das Mineral auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure Schwefelwasserstoffgas, so muss das Verfahren zur Bestimmung der Kohlensäure modificirt werden. (Siehe Analyse der Soda.)

Wolfram.

Wolframsäure, Eisenoxydul, Manganoxydul (Kalk, Magnesia).

Das Mineral ist nur schwer durch Digeriren mit Säuren, jedoch leicht durch Schmelzen mit dem vierfachen Gewicht von Kalium-Natriumcarbonat zersetzbar. Die in Wasser gelöste Schmelze enthält alles Wolfram als Kalium-(Natrium-) wolframiat. Eisenoxyd, Manganoxyd etc. bleiben ungelöst zurück. Letztere werden nach dem Auswaschen in Chlorwasserstoffsäure gelöst und, wie früher angegeben, getrennt (S. 75).

Die Wolframsäure kann aus der alkalischen Flüssigkeit entweder als solche oder als wolframsaures Quecksilberoxydul abgeschieden werden.

Um die Wolframsäure als solche aus der alkalischen

Lösung abzuscheiden, übersättigt man dieselbe mit Chlorwasserstoffsäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne und erhitzt den Rückstand noch einige Zeit bei etwa 120° C. Die Chloralkalien werden in Wasser auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gelöst, die zurückbleibende Wolframsäure abfiltrirt, mit Chlorwasserstoffsäure enthaltendem Wasser ausgewaschen und bei Luftzutritt geglüht. Um eine Reduction der Säure durch die Filterkohle zu verhüten, empfiehlt es sich, das vom Niederschlage möglichst befreite Filter mit Ammoniumnitrat zu befeuchten und nach dem Trocknen am Platindraht einzuäschern. Ist die geglühte Wolframsäure nicht rein gelb, so wird dieselbe mit einigen Tropfen Salpetersäure befeuchtet und das Glühen im offenen Tiegel wiederholt.

Zur Bestimmung der Wolframsäure als Quecksilberwolframiat neutralisirt man die Flüssigkeit mit verdünnter Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction, vertreibt die absorbirte Kohlensäure durch Erwärmen und fügt eine genügende Menge von Quecksilberoxydulnitrat hinzu. Dann versetzt man tropfenweise mit Ammoniak, bis der Niederschlag eine braune Farbe annimmt. Nach dem Absitzen wird derselbe filtrirt und mit Wasser, welchem man etwas Quecksilberoxydulnitratlösung zugefügt hat, vollständig ausgewaschen. Der nach dem Glühen bei Luftzutritt erhaltene Rückstand ist Wolframsäure (WO_3).

Scheelit.

Calciumwolframiat, zuweilen mit kleinen Mengen Magnesia und Kupferoxyd.

Der Scheelit kann durch Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure vollständig zersetzt werden. Man verdampft die Lösung zur Trockne, erhitzt den Rückstand auf 120° C. und übergiesst mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Die hierbei zurückbleibende Wolframsäure wird, wie oben angegeben, bestimmt.

Kalk und Magnesia werden in der von Wolframsäure abfiltrirten Flüssigkeit wie gewöhnlich bestimmt.

Enthält der Scheelit Kupferoxyd, so wird dieses vorher durch Schwefelwasserstoff ausgeschieden.

Weichblei.

Ausser Blei, geringe Mengen von Silber, Kupfer, Wismuth, Antimon (Arsen), Cadmium, Eisen, Zink, Nickel (Kobalt, Mangan).

Je nach der Reinheit des Bleis verwendet man 200 bis 500 g; gewöhnlich sind 200 g Metall ausreichend. Man schlägt zuerst das zu untersuchende Blei, welches vorher gesäubert wird, auf einem Stahlambos zu einer dünnen Platte von etwa 0,5 cm Dicke aus und zerschneidet diese in Stücke von 2—3 cm Länge. Diese bringt man in eine Kochflasche[1]), übergiesst mit 250 CC. concentrirter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 und fügt 500—600 CC. destillirtes Wasser hinzu. Das Lösen wird durch vorsichtiges Erwärmen im Wasser- oder Sandbade unterstützt. Wird die Gasentwickelung zu heftig, so setzt man den Kolben vom Sandbade kurze Zeit ab, jedoch nicht so lange, dass sich durch Abkühlung der Flüssigkeit Bleinitrat ausscheiden kann.

Die Lösung ist nach ungefähr 3 Stunden beendet und vollständig klar, vorausgesetzt, dass der Antimongehalt des Bleis 0,02—0,03 Proc. nicht übersteigt. Hat sich Bleiantimoniat ausgeschieden, so wird die Flüssigkeit filtrirt und der Rückstand vollständig mit Wasser ausgewaschen. Von der ferneren Behandlung dieses Rückstandes wird weiter unten noch die Rede sein. Man bringt nun die salpetersaure Lösung in einen 2 Liter fassenden, mit Marke versehenen Kolben und setzt 170 CC. verdünnte Schwefelsäure (1 Thl. concentrirte Schwefelsäure und 2 Thl. Wasser) hinzu, wodurch alles Blei als Sulfat gefällt wird und füllt bis zur Marke mit destillirtem Wasser. Hat man den Inhalt gehörig umgeschüttelt, so lässt man den Niederschlag absitzen und kann nun mit Hülfe eines Hebers, welcher mit derselben Flüssigkeit angefüllt ist, den grösseren Theil der klaren Lösung abheben, ohne etwas von dem Bleisulfat mitzureissen. Von der

---

[1]) Die Grösse der Kochflasche wählt man so, dass die Lösung von 200 g Blei bis zu 1 Liter verdünnt werden kann.

klaren Flüssigkeit verdampft man 1750 CC. zur Trockne und erhitzt den Rückstand, bis die weissen Dämpfe des Schwefelsäurehydrats auftreten. Dann fügt man nach dem Erkalten 50—60 CC. Wasser hinzu und filtrirt die kleine Menge von Bleisulfat ab. Da letzteres noch geringe Mengen von Antimon enthalten kann, so wird das Bleisulfat in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Wasser stark verdünnt und die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas gefällt. Das Schwefelantimon wird durch Digeriren mit Schwefelammonium von dem Schwefelblei getrennt und aus dieser Lösung auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wieder gefällt (S. 53). Die angesäuerte Flüssigkeit wird einstweilen aufbewahrt. Man leitet nun in die vom Bleisulfat abfiltrirte Flüssigkeit einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, indem man dieselbe, zur leichteren Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure, fortwährend auf etwa 70° C. erhitzt. Hat sich der Niederschlag vollständig abgesetzt, so filtrirt man ab, digerirt denselben mit einer Auflösung von Schwefelkalium oder -natrium und fällt im Filtrate die in Lösung übergegangenen Sulfide von Arsen und Antimon auf Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Man vereinigt nun diesen Niederschlag mit dem oben aus Schwefelammonium gefällten Schwefelantimon, wäscht mit Wasser aus und entfernt den beigemengten Schwefel durch Schwefelkohlenstoff, nachdem man entweder das Filter getrocknet oder das Wasser durch Auswaschen mit Alkohol verdrängt hat.

War beim Auflösen des Bleis in Salpetersäure Bleiantimoniat (welches auch etwas Arsen enthalten kann) zurückgeblieben (siehe oben), so wird dieses in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Weinsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoffgas gefällt. Das erhaltene Schwefelantimon (Arsen) kann gleichzeitig mit den aus Schwefelkalium resp. Schwefelammonium gefällten Schwefelmetallen auf demselben Filter filtrirt werden.

Man übergiesst nun das getrocknete Filter in einem grösseren Porzellantiegel mit rauchender Salpetersäure. Ist die Papierfaser vollständig zerstört und der grösste Theil der Salpetersäure durch Abdampfen entfernt, so verdünnt man mit

Wasser, fügt Natriumcarbonat in einigem Ueberschuss und etwas Natriumnitrat hinzu. Nach dem Eindampfen wird der Rückstand geschmolzen und das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis die Schmelze rein weiss erscheint. Die erkaltete Schmelze extrahirt man mit Wasser und wäscht das zurückbleibende Natriumantimoniat zuerst mit Wasser und dann mit verdünntem Alkohol vollständig aus. Der Rückstand wird in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von etwas Weinsäure gelöst und das Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Die von dem Natriumantimoniat abfiltrirte Flüssigkeit enthält neben Natriumarsenat noch etwas Antimonsalz gelöst. Man verjagt den Alkohol durch Erhitzen, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, entfernt die Salpetersäure durch Abdampfen und fällt Arsen und Antimon durch Schwefelwasserstoff. (Siehe oben.) Die filtrirten und ausgewaschenen Schwefelmetalle übergiesst man auf dem Filter mit einer kalten, concentrirten Lösung von Ammoniumcarbonat, wodurch das Arsensulfür gelöst wird und Antimonsulfür auf dem Filter zurückbleibt. Man wiederholt, zur vollständigen Entfernung des Arsens, die Operation noch einige Male, unter Anwendung geringer Mengen von Ammoniumcarbonatlösung. Aus dieser Lösung wird das Arsensulfür auf Zusatz von verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgeschieden, welches, nachdem die Kohlensäure durch Erwärmen verjagt und noch etwas Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt wurde, auf einem gewogenen Filter filtrirt und bei 100° C. getrocknet wird.

Die beiden Antimonsulfür-Niederschläge werden abfiltrirt und ausgewaschen. Zum Sammeln des Schwefelantimons kann man sich zweckmässig des von Stolba vorgeschlagenen Filtrirröhrchens (Fig. 27, ½ nat. Grösse) bedienen.

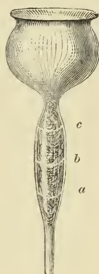
In dem untern Theil (*a*) des Röhrchens dreht man mit Hülfe einer Pincette eine kleine Quantität von Glaswolle[1]) oder Asbest so ein, dass dieselbe spiralförmig erscheint, drückt auf *a* eine zweite Schicht Glaswolle (*b*) fest auf und schliesst

---

[1]) Dieses Material (durch P. Weisskopf zu Morchenstern in Böhmen zu beziehen) eignet sich viel besser als Asbest.

bei *c* mit einer lockeren Schicht Wolle. Die Röhre wird vorher, nachdem dieselbe durch schwaches Erhitzen getrocknet wurde, gewogen. Ist das Schwefelantimon ausgewaschen und die Röhre getrocknet, so verschliesst man oben lose mit einem durchbohrten Stopfen, leitet einen Strom von trockner Kohlensäure hindurch, erhitzt das Schwefelantimon mit Hülfe einer kleinen Gasflamme, bis es schwarz geworden ist, entfernt dann die Kohlensäure mittelst Durchsaugen von trockner Luft und wägt das Rohr zurück.

Fig. 27.



Oder man bringt das Schwefelantimon auf ein kleines Filterchen, wäscht mit Schwefelwasserstoff und Ammoniumnitrat enthaltendem Wasser vollständig aus und übergiesst das Schwefelantimon auf dem Filter mit einer geringen Menge warmen Schwefelammoniums. Man lässt die Schwefelammoniumlösung in einen tarirten Porzellantiegel ablaufen, wäscht das Filter mit Wasser aus und verdampft im Wasserbade. Das rückständige Schwefelantimon lässt sich nun durch Digeriren mit Salpetersäure leicht in Antimonoxydantimoniat überführen. (Siehe S. 53.)

Anstatt Antimon und Arsen auf vorstehende Art zu trennen, kann man auch die Sulfüre in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von etwas Kaliumchlorat lösen und die Arsensäure, nach dem Versetzen der Flüssigkeit mit Weinsäure, als Ammonium-Magnesiumarsenat fällen (S. 72). Das in der filtrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelantimon wird dann, wie oben angegeben, bestimmt.

Die in Schwefelkalium unlöslichen Schwefelverbindungen von Kupfer, Cadmium etc. löst man in verdünnter Salpetersäure (1 Thl. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 und 2 Thl. Wasser) und verdampft die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, bis weisse Schwefelsäuredämpfe auftreten. Bleibt beim Lösen des Rückstandes in Wasser etwas Bleisulfat ungelöst zurück, so wird dasselbe abfiltrirt und mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen.

Zur Trennung des Wismuths von den andern Metallen neutralisirt man die Flüssigkeit mit Natriumcarbonat, so dass sie noch schwach sauer reagirt, fügt etwas Cyankalium hinzu und erwärmt schwach im Wasserbade. Das Kaliumwismuthcyanür wird nach dem Auswaschen in verdünnter Salpetersäure gelöst und das Wismuth als Carbonat gefällt. Zu diesem Zwecke versetzt man die Lösung mit Ammoniumcarbonat in ganz geringem Ueberschuss und erhitzt längere Zeit bis zum Kochen. Das Wismuthcarbonat wird abfiltrirt, ausgewaschen und geglüht. Der Rückstand ist Wismuthoxyd (Bi_2O_3).

Die von Kaliumwismuthcyanür abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man, um die Fällung des Kupfers zu verhindern, noch mit etwas Cyankalium und fügt einige Tropfen Schwefelkalium oder Schwefelnatrium hinzu, filtrirt den Niederschlag von Schwefelsilber und Schwefelcadmium ab, wäscht mit Wasser vollständig aus und löst denselben in verdünnter Salpetersäure. Das Silber wird auf Zusatz von einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure gefällt (S. 51) [1]) und in dem durch Abdampfen concentrirten Filtrate das Cadmium als Carbonat abgeschieden (S. 68).

In der von Schwefelsilber, Schwefelcadmium abfiltrirten Flüssigkeit ist noch das Kupfer vorhanden. Man säuert dieselbe mit Schwefelsäure an, erhitzt, bis der Geruch nach Blausäure vollständig verschwunden ist, und fällt das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas (S. 51) oder electrolytisch (S. 44).

Die vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage ursprünglich abfiltrirte Flüssigkeit, welche Zink, Eisen etc. enthält, versetzt man mit Ammoniak und Schwefelammonium und filtrirt die erhaltenen Schwefelmetalle ab. Geht hierbei, was gewöhnlich der Fall ist, etwas Schwefelnickel in Lösung, so wird dasselbe

---

[1]) Der Silbergehalt wird am Genauesten durch Abtreiben von 50 g Blei ermittelt (S. 196). Zur gewichtsanalytischen Bestimmung versetzt man die mit Wasser stark verdünnte Lösung von 200 g Blei in Salpetersäure mit einigen Tropfen verdünnter Chlorwasserstoffsäure und filtrirt nach dem vollständigen Absitzen das erhaltene Chlorsilber ab. Dasselbe wird durch Glühen im Wasserstoffstrom in metallisches Silber übergeführt.

nach dem S. 178 angegebenen Verfahren aus dem Filtrat abgeschieden.

Durch Behandeln der Schwefelmetalle mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoffwasser (siehe S. 117), was direct auf dem Filter geschehen kann, gehen Eisen, Zink und Mangan in Lösung. Der Rückstand ist Schwefelkobalt und -nickel. Man oxydirt die Lösung mit Salpetersäure und trennt Eisen und Zink durch wiederholtes Fällen des ersteren mit Ammoniak. Das Eisenoxyd wird geglüht und gewogen.

Das vom Eisenoxyd erhaltene Filtrat säuert man mit Essigsäure an und fällt das Zink durch Schwefelwasserstoff (S. 9). Nach 24stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltrirt und das Schwefelzink gewogen.

Zur Bestimmung des Mangans wird das vom Schwefelzink erhaltene Filtrat durch Abdampfen concentrirt, mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt und das Schwefelmangan nach 24stündigem Stehen abfiltrirt. Dasselbe wird, wie S. 12 angegeben wurde, bestimmt.

Die in verdünnter Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Schwefelverbindungen von Kobalt und Nickel löst man in Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Salpetersäure, dampft bis fast zur Trockne ab und versetzt mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction. Entsteht hierdurch ein geringer Niederschlag, so wird derselbe abfiltrirt und in dem Filtrat Kobalt und Nickel durch Kochen mit Kalilauge (S. 13, 14) oder besser electrolytisch (S. 50) abgeschieden.

Bei der Berechnung der Analyse ist der Raum, welchen das Bleisulfat in der Flüssigkeit einnimmt, zu berücksichtigen. 100 g Blei in Bleisulfat umgewandelt nehmen 23 CC., 200 g also 46 CC. Raum ein. Bei der Berechnung sind demnach die 1750 CC. nicht auf 2000 CC., sondern auf 2000 — 46 = 1954 CC. oder auf 179,12 g Weichblei zu beziehen.

Die Analyse des **Werkbleis** kann nach demselben Gange ausgeführt werden; es genügen hierzu schon 10—50 g Substanz. Enthält das Blei **Schwefel**, so wird derselbe nach dem S. 147 angegebenen Verfahren bestimmt.

Hartblei.

Bei der Analyse von Hartblei handelt es sich in der Regel nur um Bestimmung des Antimongehaltes. Man kann hierzu folgendes Verfahren anwenden. 2 g des zu linsengrossen Stückchen zerkleinerten Hartbleis werden in einem Porzellantiegel mit der vierfachen Menge eines Gemisches von Soda und Schwefel geschmolzen. Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht und die Lösung nach dem Absitzen des Rückstandes in ein Kölbchen von 250 CC. abgegossen. Den Rückstand digerirt man noch mit Schwefelkalium oder -natrium, bringt diese Flüssigkeit ebenfalls in den Kolben und verdünnt bis zur Marke. 100 CC. der durch ein trocknes Filter abfiltrirten Schwefelnatriumlösung werden mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und der ausgewaschene Niederschlag nach dem Trocknen durch Schwefelkohlenstoff von dem überschüssigen Schwefel befreit. Das Schwefelantimon wird in starker Chlorwasserstoffsäure auf Zusatz von Weinsäure gelöst, mit Natriumhydrocarbonat übersättigt und nach dem Versetzen mit Stärke mit Jodlösung titrirt. Im Uebrigen verweise ich auf das S. 190 Gesagte.

Die Bestimmung der übrigen im Hartblei vorhandenen Metalle, welche nach dem Behandeln der oben erhaltenen Schmelze ungelöst zurückbleiben, ist nach den bekannten Methoden auszuführen. Man kann auch eine neue Quantität des Metalls in Salpetersäure lösen und die Analyse, wie die des Weichbleis, ausführen.

Antimon [1].

Die Untersuchung des metallischen Antimons kann nach derselben Methode, wie die des Hartbleis ausgeführt werden. Schmilzt man mit Soda und Schwefel, so enthält der beim Behandeln der Schmelze mit Wasser erhaltene Rückstand die

---

[1]) Zur Bestimmung des Antimons in den Antimonschlacken verfährt man, wie bei Hartblei angegeben wurde.

Schwefelverbindungen von Blei, Cadmium, Kupfer, Wismuth, Eisen, Nickel, Mangan und Zink. Die Lösung enthält Antimon, Zinn und Arsen, welch' letztere nach der S. 71 angegebenen Methode getrennt werden.

Den Schwefelgehalt bestimmt man nach dem S. 147 angegebenen Verfahren; man wendet zur Zersetzung ein Gemisch von Chlorwasserstoffsäure und Weinsäure an.

Rohzink.

Dasselbe enthält zwischen 0,5—2 Proc. Blei, ferner stets Eisen, Cadmium, Arsen und zuweilen Antimon, Mangan, Kupfer, Zinn und Schwefel.

Ein 50—100 g wiegendes Stück Zink wird an einem Platindrahte in ein geräumiges Becherglas gehängt, welches mit verdünnter Schwefelsäure zu drei Viertel gefüllt ist, so dass das Zinkstück etwa zur Hälfte in die Flüssigkeit eintaucht. Nachdem sich eine genügende Menge des Metalls gelöst hat, filtrirt man die Flüssigkeit rasch durch ein Faltenfilter ab und wäscht aus. Es gelingt auf diese Art eine reine Auflösung von Zinksulfat zu erhalten, da, so lange noch Zink vorhanden ist, keine anderen Metalle in Schwefelsäure gelöst werden. Die das Zink verunreinigenden Metalle lagern sich theilweise an das Zink ab oder bleiben nach dem Filtriren auf dem Filter zurück. Das ungelöste Zink wird von dem schwammartigen Ansatze befreit, mit Wasser abgespült, getrocknet und gewogen. Die in Lösung übergegangene Menge von Zink ergibt sich dann aus der Differenz.

Die schwammartige Masse, sowie den auf dem Filter befindlichen Rückstand digerirt man mit Salpetersäure und verdampft zur Trockne. Löst man den Rückstand in verdünnter Salpetersäure, so bleibt etwa vorhandenes Zinn als Oxyd mit Antimonoxyd, Kieselsäure und Kohle zurück. Der abfiltrirte Niederschlag wird ausgewaschen und, nachdem das trockene Filter eingeäschert wurde, im Silbertiegel mit Natronhydrat geschmolzen. Antimon und Zinn werden dann, wie S. 70 angegeben, getrennt.

Bei einem Gehalt an Kieselsäure und Kohle ist es zweckmässig, diese Bestandtheile in einer besonderen Probe der in Salpetersäure gelösten Substanz zu bestimmen. Die Flüssigkeit wird abgedampft und der Rückstand mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure erwärmt, wobei Kieselsäure und Kohle zurückbleiben, welche abfiltrirt und ausgewaschen werden. Die Kohle wird durch Verbrennen in Sauerstoffgas bestimmt (S. 231) und die im Porzellanschiffchen zurückbleibende Kieselsäure gewogen. Die erhaltene Kieselsäure ist auf ihre Reinheit zu prüfen.

Die von Zinnoxyd abfiltrirte Flüssigkeit fällt man mit Schwefelwasserstoffgas, indem man dieselbe auf ungefähr 70 ° C. erhitzt, und digerirt die erhaltenen Schwefelmetalle mit Schwefelkalium. Da beim Auflösen des Metalls Arsen und Antimon als Arsen- und Antimonwasserstoff theilweise entweichen, so müssen diese Körper in einer besonderen Probe bestimmt werden (siehe weiter unten).

Die in Schwefelkalium ungelöst zurückgebliebenen Schwefelmetalle werden in verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur vollständigen Austreibung der Salpetersäure abgedampft. Der Rückstand wird in Wasser und Alkohol aufgenommen und das Bleisulfat mit verdünntem Alkohol ausgewaschen (S. 41).

In der vom Bleisulfat abfiltrirten Lösung verjagt man zuvörderst den Alkohol, versetzt dann mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat und filtrirt nach längerem Erhitzen das Cadmiumcarbonat ab. Letzteres wird wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Fällung wiederholt. Der geglühte Niederschlag ist Cadmiumoxyd (S. 69). Besser ist es das Cadmium electrolytisch abzuscheiden (S. 69).

Zur Bestimmung des Kupfers wird das erhaltene Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und das Kupfer durch Schwefelwasserstoff (S. 51) oder besser electrolytisch gefällt (S. 44).

Die vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, welche die Metalle der Schwefelammoniumgruppe enthält, wird mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt.

Die erhaltenen Schwefelmetalle werden, wie beim Weichblei angegeben, getrennt.

Zur Bestimmung von Antimon und Arsen löst man 25 bis 50 g Zink in Königswasser, verdampft die überschüssige Säure und fällt beide Metalle durch Schwefelwasserstoffgas. Die Trennung wird nach dem S. 121 beschriebenen Verfahren bewirkt. Ist Zinn vorhanden, so geht dieses ebenfalls in den Schwefelwasserstoff-Niederschlag über und muss dann die S. 71 angegebene Trennungsmethode angewendet werden.

Entwickelt das Zink mit verdünnter Schwefelsäure Schwefelwasserstoffgas, was man durch Einleiten des Wasserstoffgases in alkalische Bleilösung constatiren kann, so wird der Schwefel nach dem S. 147 angegebenen Verfahren bestimmt.

Schwarzkupfer [1]).

Kupfer, Eisen, Blei, Silber, Arsen, Antimon, Wismuth, Zink, Nickel, Kobalt und Schwefel.

Zur Bestimmung der im Schwarzkupfer enthaltenen Verunreinigungen ist ein Quantum von etwa 50 g erforderlich, welches in zwei getrennten Portionen zu 25 g nach folgender Methode analysirt wird. Man digerirt je 25 g der blank gemeisselten Kupferstücke mit einer Mischung von circa 175 CC. Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht und 200 CC. Wasser, bis kein metallischer Rückstand hinterbleibt und gibt nach dem Erkalten (gleichgültig, ob eine klare Lösung entstanden ist) 25 CC. concentrirte Schwefelsäure vorsichtig hinzu. Die Flüssigkeit wird im Wasserbade verdampft und der Rückstand im Sandbade erhitzt, bis der Ueberschuss an Schwefelsäure verjagt ist. Nach dem Erkalten versetzt man den Rückstand mit 20 CC. Salpetersäure (1,2 spec. Gew.), verdünnt mit 300

---

[1]) In der Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen **27.** 205, hat W. Hampe eine ausführliche Arbeit: „Beiträge zur Metallurgie des Kupfers“ geliefert, welche u. A. auch die Bestimmung der im Kupfer enthaltenen Verunreinigungen behandelt. Der nachfolgende Gang der Analyse stimmt mit dem von W. Hampe vorgeschlagenen überein.

bis 400 CC. Wasser und erwärmt, bis alles Kupfersulfat gelöst ist. Zu dieser Flüssigkeit fügt man nun genau so viel titrirte Chlorwasserstoffsäure, als zur Fällung des vorhandenen Silbers nothwendig ist [1]), lässt 24 Stunden stehen, filtrirt den aus Chlorsilber, Bleisulfat, Antimonoxyd etc. bestehenden Niederschlag (I) ab und wäscht denselben mit Wasser aus.

Das Filtrat wird auf etwa 400—450 CC. gebracht und das Kupfer electrolytisch abgeschieden. Man benutzt hierzu den S. 48, Fig. 11 abgebildeten Platinconus und lässt den Strom nicht länger einwirken, als zur electrolytischen Ausscheidung des Kupfers erforderlich ist, da sonst das Kupfer durch Antimon und Arsen verunreinigt werden kann.

Das Kupfer wird nach S. 50 bestimmt. An der positiven Electrode findet man gewöhnlich eine geringe Menge von Bleisuperoxyd, welche, wie auf S. 50 angegeben, bestimmt wird.

Das erhaltene Kupfer enthält die ganze Menge des in Lösung befindlich gewesenen Wismuth. Zur Bestimmung des letzteren löst man die beiden (aus je 25 g Schwarzkupfer erhaltenen) Kupferniederschläge in circa 350 CC. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2, fügt einen grossen Ueberschuss von concentrirter Chlorwasserstoffsäure hinzu und kocht, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist. Man verdampft im Wasserbade, bis der Rückstand eine braune Farbe angenommen hat und giesst dann in eine grosse Quantität kochenden Wassers, um das Wismuth als Oxychlorid abzuscheiden (S. 57). Das Wismuthoxychlorid ist gewöhnlich mit etwas basischem Kupfersalz verunreinigt. Ist die Menge des Kupfersalzes erheblich (was die Farbe des Niederschlages verräth), so löst man den, nach 24stündigem Stehen abfiltrirten Niederschlag wieder in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, entfernt den Ueberschuss durch Eindampfen und wiederholt die Fällung durch Eingiessen in Wasser. Zur Entfernung der letzten Mengen von Kupfer wird das Wismuth aus der Lösung als Carbonat abgeschieden (S. 212).

---

[1]) Der Silbergehalt muss also vorher in einer besonderen Probe von 25 g ermittelt werden. (Siehe S. 195.)

Die von dem electrolytisch abgeschiedenen Kupfer abgeheberte Flüssigkeit verdampft man zur Trockne und entfernt die freie (an Kupfer gebunden gewesene) Schwefelsäure durch Erhitzen im Sandbade, so dass der Rückstand nur noch wenig Schwefelsäure enthält. Nach dem Erkalten löst man in Chlorwasserstoffsäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt etwa zurückbleibende (von den Gefässen herrührende) Kieselsäure ab und leitet längere Zeit Schwefelwasserstoffgas in die auf circa 70° erwärmte Flüssigkeit ein. Der Niederschlag, welcher vorzugsweise Arsen und Antimon enthält, wird filtrirt und mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen und das Filtrat, welches Eisen, Kobalt etc. enthält, aufgehoben (II).

Ein anderer Theil des Antimons befindet sich in dem Rückstande (I), welcher beim Lösen des Schwarzkupfers in Salpetersäure erhalten wurde. Man entfernt beide Niederschläge möglichst sorgfältig vom Filter, befeuchtet letzteren im Tiegel mit concentrirter Salpetersäure oder Ammoniumnitrat, äschert ein und schmilzt nun die Niederschläge mit etwa dem dreifachen Gewicht an Natriumcarbonat und Schwefel (siehe S. 55). Die Schmelze löst man in Wasser, wäscht den Rückstand (Schwefelsilber, Schwefelwismuth etc.) zuerst mit Schwefelnatrium, dann mit Schwefelwasserstoffwasser vollständig aus und fällt im Filtrate Arsen und Antimon mit verdünnter Schwefelsäure, welche nach S. 121 getrennt werden.

Den Niederschlag von Schwefelsilber etc. oxydirt man mit Salpetersäure, fällt das Silber als Chlorsilber (S. 51), verdampft das Filtrat auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, filtrirt das Bleisulfat ab (S. 41) und fällt im Filtrate das Wismuth als Carbonat. In der filtrirten Flüssigkeit kann die geringe Menge von Kupfer electrolytisch abgeschieden werden.

Die vorstehende Methode kann nur Anwendung finden, wenn die Menge von Wismuth gering ist. Bei grösserem Gehalte an Wismuth neutralisirt man die salpetersaure Lösung der Schwefelmetalle mit Natriumcarbonat, versetzt mit Cyankalium im Ueberschuss, filtrirt den aus Bleioxyd und Wismuthoxyd bestehenden Niederschlag ab und fällt im Filtrate das

Silber als Cyansilber, indem man Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction hinzufügt. Das Cyansilber geht durch Glühen in Silber über.

Die von Cyansilber abfiltrirte Flüssigkeit, welche noch einen Rest von Kupfer enthält, verdampft man auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur Trockne, löst den Rückstand in Chlorwasserstoffsäure und fällt das Kupfer als Schwefelkupfer (S. 51).

Zur Trennung des Bleioxyds von Wismuthoxyd löst man den durch Cyankalium entstandenen Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure, entfernt den Ueberschuss durch Eindampfen und verfährt nach S. 57.

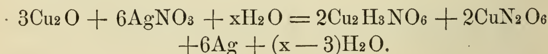
Die das Eisen, Kobalt und Nickel enthaltende Flüssigkeit (II) wird eingedampft (zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs), mit Salpetersäure oxydirt und das Eisen durch doppelte Fällung mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat getrennt (S. 93). Kobalt und Nickel scheidet man im Filtrate electrolytisch ab (S. 50).

Gaarkupfer.

Dasselbe enthält ausser den im Schwarzkupfer enthaltenen Metallen noch Kupferoxydul.

In Betreff der Bestimmung der im Gaarkupfer enthaltenen Metalle verweise ich auf das vorige Beispiel.

Die Bestimmung des Kupferoxyduls basirt darauf, dass dasselbe sich mit einer verdünnten und neutralen Silbernitratlösung umsetzt, unter Bildung von Silber und basischem Kupfernitrat, welche sich ausscheiden, und Kupfernitrat, welches in Lösung bleibt.



$$3Cu_2O + 6AgNO_3 + xH_2O = 2Cu_2H_3NO_6 + 2CuN_2O_6 + 6Ag + (x - 3)H_2O.$$

Man löst etwa 2 g Silbernitrat in 100 CC. Wasser und gibt ungefähr 1 g der zu untersuchenden Kupferprobe hinzu. Nach beendeter Zersetzung (in der Kälte) filtrirt man ab, wäscht den Rückstand aus, löst denselben in verdünnter Sal-

petersäure, fällt das Silber mit Chlorwasserstoffsäure und bestimmt das Kupfer im Filtrate. Das gefundene Kupfer mit 1,5 multiplicirt gibt die Menge des als Oxydul vorhanden gewesenen Kupfers; durch Multiplication mit 1,68948 erhält man die Menge des Kupferoxyduls; mit 0,18948 die des im Kupferoxydul enthaltenen Sauerstoffs (Hampe).

Zinn.

Die gewöhnlichen Verunreinigungen sind Kupfer, Blei, Wismuth, Eisen, Zink, Arsen und Antimon.

Oxydirt man das Metall durch verdünnte Salpetersäure, so bleibt nach dem Verdampfen der überschüssigen Säure das Zinn vollständig als Oxyd zurück. Dieses enthält indess noch immer wägbare Mengen der anderen Metalle, besonders Kupfer, Blei und Antimon. Durch Schmelzen des ausgewaschenen Rückstandes mit Soda und Schwefel (S. 55) und nachheriges Auslaugen mit Wasser bleiben die beiden ersten Metalle als Schwefelverbindungen zurück; die in Lösung befindlichen Sulfide von Zinn und Antimon werden mit Chlorwasserstoffsäure gefällt und nach S. 70 getrennt.

Die in Schwefelnatrium unlöslichen Schwefelmetalle werden in Salpetersäure gelöst und der Hauptlösung hinzugefügt.

Die Methode der Analyse ergibt sich aus den vorhergegangenen Beispielen.

Wismuth.

Enthält Blei, Silber, Kupfer, Arsen, Eisen, Kobalt, Nickel und Schwefel.

Man löst eine grössere Quantität des Metalls in verdünnter Salpetersäure und fällt nach dem Verdampfen der überschüssigen Säure die geringe Menge Silber durch Chlorwasserstoffsäure. Von der letzteren muss so viel hinzugefügt werden, dass beim Verdünnen mit Wasser kein Wismuthoxychlorid ausfällt.

In der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Wismuth als Oxychlorid (S. 59).

Das Filtrat enthält die übrigen Körper, welche nach den bekannten Methoden getrennt werden.

Silber.

Dasselbe enthält gewöhnlich Spuren von Gold, Blei, Kupfer, Antimon und Arsen.

Zur Bestimmung des Goldgehaltes löst man 25—50 g in verdünnter, chlorfreier Salpetersäure und bestimmt das Gold, wie beim Bleiglanz angegeben wurde (S. 197).

Würfelnickel.

Enthält Kupfer, Arsen, Antimon, Eisen, Kobalt, Schwefel (Kohle) und Kieselsäure.

Bezüglich der Methode der Analyse verweise ich auf Nickelstein (S. 176).

Roheisen, Stahl, Spiegeleisen, Ferromangan.

Bei der vollständigen Analyse desselben sind zu berücksichtigen: Eisen, Mangan, Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel, Chrom, Aluminium, Titan, Antimon, Arsen, Calcium, Magnesium, Silicium, Phosphor, Schwefel, Kohlenstoff, letzterer theils chemisch gebunden, theils als Graphit vorhanden.

Bestimmung von Eisen, Aluminium, Zink, Kobalt, Nickel, Chrom, Titan, Calcium, Magnesium und Silicium.

Ungefähr 5—10 g Eisenpulver oder Bohrspähne werden in einer grossen Platinschale oder auch in einer guten Porzellanschale in Chlorwasserstoffsäure gelöst und im Wasserbade zur Trockne verdampft. Nachdem man den Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet hat, löst man denselben in Wasser

und filtrirt das Ungelöste ab. Der Rückstand enthält neben Kieselsäure noch den im Eisen vorhandenen Graphit, ferner Titaneisen, Chromeisen, Phosphor- und Kohlenstoffeisen. Nach dem Trocknen äschert man das Filter sammt Niederschlag im Platintiegel ein, schmilzt mit dem gleichen Gewicht eines Gemisches aus gleichen Theilen Soda und Salpeter, löst die erkaltete Schmelze in Wasser und wäscht den Rückstand aus. Zur Abscheidung der Kieselsäure im Filtrate säuert man mit Chlorwasserstoffsäure an und dampft ein (S. 137). Den unlöslichen Theil der Schmelze löst man in Chlorwasserstoffsäure, dampft ab, befeuchtet den Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure, löst auf Zusatz von Wasser, filtrirt den Rest von Kieselsäure ab und fügt das Filtrat der Haupteisenlösung hinzu. Letztere bringt man auf ein bestimmtes Volumen (etwa 500 CC.). Die Kieselsäure ist auf einen Gehalt an Titansäure zu prüfen (S. 101, 138).

Die chlorwasserstoffsaure Lösung enthält ausser den vorhandenen Metallen noch den Rest von Kieselsäure und Titansäure. Man kann die Bestimmung der letzteren mit der des Aluminiums und Chroms vereinigen. Zu diesem Zwecke oxydirt man einen aliquoten Theil der Lösung (etwa 200 CC.) mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat und fällt mit Ammoniak (am Besten in einer Platin- oder Porzellanschale). Die Flüssigkeit erhitzt man so lange, bis sie nur noch schwach nach Ammoniak riecht, filtrirt den Niederschlag (welcher Eisenoxyd, Thonerde, Chromoxyd, Kieselsäure, Phosphorsäure und Titansäure enthält) ab und schmilzt denselben im Platintiegel mit Kaliumhydrosulfat. Die Schmelze laugt man mit kaltem Wasser aus, filtrirt die Kieselsäure ab und scheidet im Filtrate die Titansäure nach dem S. 138 angegebenen Verfahren ab.

Zur Trennung des Eisenoxyds von Thonerde und Chromoxyd versetzt man die von Titansäure abfiltrirte Flüssigkeit mit so viel Weinsäure, dass auf Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaction keine Fällung entsteht, und fällt dann das Eisen in einem verschliessbaren Kolben auf Zusatz von Schwefelammonium. Das Schwefeleisen wird nicht eher filtrirt, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit

rein gelb erscheint. Das Filtrat enthält die Thonerde, das Chromoxyd und die vorhandene Phosphorsäure. Man verdampft dasselbe in einer Platinschale auf Zusatz von etwas Natriumcarbonat und Kaliumchlorat zur Trockne und glüht den Rückstand zur Oxydation der Kohle auf Zusatz von Ammoniumsulfat resp. Ammoniumnitrat (siehe S. 167). Der Rückstand wird in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Flüssigkeit mit Natriumcarbonat versetzt, bis sie eben alkalisch reagirt, wodurch Thonerde und Chromoxyd (nebst Phosphorsäure) gefällt werden. Fügt man zu dieser Flüssigkeit Bromwasser in genügender Menge und erwärmt, so geht Chromsäure in Auflösung, welche in dem Filtrate nach dem S. 107 angegebenen Verfahren als Baryumchromat bestimmt wird.

Der abfiltrirte Thonerde-Niederschlag enthält noch Phosphorsäure. Derselbe wird vollständig mit heissem Wasser ausgewaschen, geglüht und gewogen. Der Rückstand wird in Salpetersäure gelöst, die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat gefällt (S. 17) und in Abzug gebracht.

Zur Bestimmung von Eisen, Aluminium, Zink, Kobalt, Nickel, Calcium und Magnesium wird ein aliquoter Theil der chlorwasserstoffsauren Lösung, etwa 250 CC., zur Oxydation des Eisens, mit einer Lösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure versetzt, bis die Flüssigkeit die Farbe des Broms angenommen hat und dann im Wasserbade zur Trockne abgedampft. Den trocknen Rückstand oxydirt man mit Bromwasser (S. 88), fügt die 6—7fache Menge des vorhandenen Eisenoxyds an neutralem Kaliumoxalat (1 : 3) hinzu, digerirt und bringt den Rest von Eisenoxyd durch verdünnte Essigsäure in Lösung. Erhitzt man nun die mit Wasser verdünnte [1]) Flüssigkeit zum Kochen und fügt mindestens ein gleiches Volumen Essigsäure hinzu (S. 90), so entsteht ein Niederschlag, welcher alles Zink, Kobalt, Nickel, Calcium und Magnesium (und einen Theil des Mangans [2]) als Oxalate enthält.

---

[1]) Man richtet die Verdünnung so ein, dass in je 50 CC. der zu fällenden Flüssigkeit etwa 0,4—0,5 g Eisen gelöst enthalten sind.

[2]) Das Mangan wird in einer besonderen Probe bestimmt.

Die überstehende Flüssigkeit enthält Eisen und Thonerde als oxalsaure Doppelsalze gelöst. Da der Gehalt an Zink, Kobalt etc. in den meisten Fällen nur äusserst gering ist, so empfiehlt es sich, um die Abscheidung der Oxalate und auch das Sammeln des Niederschlages zu erleichtern, vor Zusatz der Essigsäure, 0,1—0,2 g Magnesiumoxyd[1]) hinzuzufügen, so dass durch Essigsäure ein Niederschlag von Magnesiumoxalat mit den andern oxalsauren Salzen entsteht. Man bestimmt dann das im Eisen enthaltene Magnesium in einer anderen Probe (z. B. mit dem Kupfer). Bei Anwendung von Magnesiumoxyd enthält der Niederschlag auch die ganze Menge von Mangan (siehe S. 81). Nach 6stündigem Stehen des bedeckten Glases in der Wärme (siehe S. 90) filtrirt man ab, wäscht mit der Waschflüssigkeit vollkommen aus und führt die Oxalate durch schwaches Glühen in Oxyde über (S. 91).

Diese löst man in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, neutralisirt mit Ammoniak und versetzt, in einem verschliessbaren Becherkolben, mit Schwefelammonium in geringem Ueberschuss. Hat sich der Niederschlag vollständig abgesetzt, so filtrirt man ab, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser, welchem man etwas Ammoniumnitrat zufügt, aus und spritzt den Niederschlag in eine Porzellanschale. Durch Uebergiessen mit verdünnter Essigsäure geht fast alles Mangan in Auflösung, während noch ein Rest desselben Schwefelnickel, -kobalt, -zink und -kupfer[2]) ungelöst zurückbleiben. Man filtrirt die essigsaure Lösung ab, wäscht den Rückstand mit Schwefelwasserstoffwasser, welchem man etwas Essigsäure zugefügt, aus und suspendirt denselben in mit Chlorwasserstoffsäure angesäuertem Schwefelwasserstoffwasser (S. 117), wodurch der Rest des Mangans nebst Zink in Lösung geht; Schwefelnickel, Schwefelkobalt und Schwefelkupfer bleiben ungelöst zurück.

---

[1]) Man löst Magnesia in Chlorwasserstoffsäure und entfernt die Säure vollständig durch Eindampfen im Wasserbade. Im Uebrigen verfährt man genau, wie bei Spatheisenstein (S. 87) angegeben.

[2]) Das Kupfer kann auch mit dem Mangan in einer andern Probe bestimmt werden.

Mangan und Zink trennt man in der von Schwefelwasserstoff befreiten Flüssigkeit durch Kochen mit Kalilauge, filtrirt das Manganoxydulhydrat ab, und fällt das Zink im Filtrate aus essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff (S. 9).

Die Sulfüre von Kobalt, Nickel und Kupfer oxydirt man mit Salpetersäure und fällt das Kupfer electrolytisch (S. 44). Die abgeheberte Flüssigkeit wird durch Eindampfen stark concentrirt, mit Ammoniak übersättigt und Kobalt und Nickel wie Kupfer abgeschieden (S. 50).

Eisen und Thonerde können in der von den Oxalaten abfiltrirten Flüssigkeit nach S. 99 getrennt werden.

Calcium und Magnesium befinden sich in der von den Schwefelmetallen abfiltrirten, schwefelammoniumhaltigen Flüssigkeit. Dieselben werden nach S. 93 getrennt.

Die Bestimmung von Mangan [1]) und Kupfer geschieht genau, wie bei Rotheisenstein (S. 98) angegeben. Man verwendet entweder einen aliquoten Theil der chlorwasserstoffsauren Lösung oder eine besondere Probe von Eisen (0,4—0,5 g). Die Lösung muss, zur Oxydation des Eisens, mit einer Lösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure versetzt werden. (Siehe oben.) [2]) Der nach Hinzufügen von Zinkoxyd- oder Magnesiumoxydlösung entstandene Niederschlag enthält auch alles Kupfer. Man bestimmt zunächst das Mangan maassanalytisch (S. 83), spült die im Kölbchen (a) zurückgebliebene Flüssigkeit in eine Platinschale, verjagt die Chlorwasserstoffsäure durch Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure und fällt das Kupfer electrolytisch. Ist die Menge des Mangans erheblich (Spiegeleisen, Ferromangan), so empfiehlt es sich, das Kupfer zuerst mit Schwefelwasserstoff zu fällen und entweder das Schwefelkupfer

---

[1]) Zur alleinigen Bestimmung von Mangan verfährt man genau, wie bei Spatheisenstein (S. 80) angegeben.

[2]) Verwendet man eine besondere Probe zur Mangan- und Kupferbestimmung, so empfiehlt es sich, das Eisen zuerst in Chlorwasserstoffsäure zu lösen und nach erfolgter Lösung eine Auflösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure zuzufügen. Wendet man letztere Lösung direct an, so geht die Auflösung des Eisens viel langsamer vor sich.

zu bestimmen (S. 42), oder dasselbe mit Salpetersäure zu oxydiren und dann electrolytisch abzuscheiden (S. 44).

Zur Bestimmung von Mangan, Kobalt, Nickel, Zink etc. lässt sich auch das S. 93 (117) beschriebene Verfahren, welches auf vorherige Abscheidung des Eisens als basisches Acetat, Carbonat oder Sulfat basirt, benutzen. Indessen ist dieses Verfahren viel umständlicher und zeitraubender.

Der Gehalt an Eisen im Roheisen wird gewöhnlich aus der Differenz berechnet. Zur directen Bestimmung desselben kann ein Theil der chlorwasserstoffsauren Auflösung entweder mit Chamäleon (S. 76), oder Zinnchlorür (S. 95) titrirt werden. Bei Anwendung der ersteren Methode ist es rathsam, da die in der Flüssigkeit absorbirten Kohlenwasserstoffe leicht zersetzend auf Chamäleon einwirken können, die verdünnte Lösung vorher längere Zeit zu kochen und dann auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einzudampfen. Es ist selbstverständlich, dass die Auflösung vor der Titrirung mit Chamäleon durch Zink reducirt werden muss.

Bestimmung von Arsen und Antimon (auch Phosphor).

Man löst ungefähr 10 g Roheisen in einem geräumigen Becherkolben in Königswasser, verdampft, nachdem keine Einwirkung mehr sichtbar ist, im Wasserbade zur Trockne und erwärmt mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Den in Königswasser unlöslichen Rückstand schmilzt man mit Soda und Salpeter und fügt die wässerige Lösung der Schmelze der chlorwasserstoffsauren Auflösung hinzu. Nachdem man das Eisenchlorid und die Arsensäure durch Erwärmen mit schwefeliger Säure oder Kaliumhydrosulfit in Eisenchlorür und arsenige Säure übergeführt hat, sättigt man die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas und filtrirt die erhaltenen Schwefelmetalle ab. Durch Digeriren des Niederschlages mit Schwefelkalium gehen Arsen und Antimon in Lösung, welche, wie S. 121 angegeben, wieder gefällt und bestimmt werden.

Wenn, zur vollständigen Analyse, Kupfer, Arsen etc. bestimmt werden, so kann die von dem Schwefelwasserstoff-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit auch zur Bestimmung der

Phosphorsäure dienen, während man sonst das weiter unten angegebene, kürzere Verfahren einschlägt. Man verjagt dann den Schwefelwasserstoff durch Erwärmen, was sich durch Einleiten von Kohlensäuregas beschleunigen lässt, versetzt mit einer zur Bindung der Phosphorsäure genügenden Menge Eisenchlorid, neutralisirt mit Natriumcarbonat und fügt festes Baryumcarbonat hinzu. Die Fällung selbst nimmt man in einem verschliessbaren Gefäss vor und lässt so lange stehen, bis die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit farblos geworden ist. Man filtrirt den Niederschlag von Eisenphosphat, Eisenoxydhydrat, Baryumcarbonat etc. ab, löst in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure und fällt, nachdem man das Baryum durch verdünnte Schwefelsäure entfernt hat, im Filtrate die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat (siehe S. 17 und weiter unten).

Bestimmung des Schwefels.

Dieselbe wird genau nach dem S. 147 beschriebenen Verfahren ausgeführt.

Durch Einwirkung der beim Auflösen des Eisens auftretenden Kohlenwasserstoffe auf das Brom, scheiden sich in der Absorptionsröhre rothgelbe, ölartige Tropfen von Brompropylen [1]) etc. aus, welche beim nachherigen Erhitzen der Flüssigkeit wieder verschwinden.

Fresenius leitet, zur Bestimmung des Schwefels, das, auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, sich entwickelnde Gemenge von Schwefelwasserstoff und Kohlenwasserstoffen in eine alkalische Bleilösung und bedient sich hierzu des Fig. 28 abgebildeten Apparates.

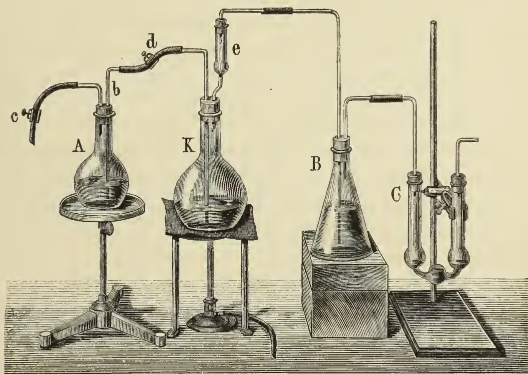
In die Kochflasche *K* bringt man die abgewogene Menge von Eisen, welche man mit etwas Wasser übergiesst, in *A* die zur Lösung des Eisens dienende Chlorwasserstoffsäure und in *B* und *C* eine Auflösung von Bleioxyd in Kalilauge. Man zieht nun die Röhre *b*, sofern sie in die Chlorwasserstoffsäure eintauchte, aus der Flüssigkeit heraus, öffnet den Quetschhahn

---

[1]) Cloëz, Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft. **7.** 823.

bei *c* und füllt den ganzen Apparat mit durch Quecksilberchlorid und Natronkalk gereinigtem Wasserstoffgas. Ist dies geschehen, so drückt man die Röhre *b* in die Flüssigkeit ein und öffnet wieder den Quetschhahn bei *c*, wodurch ein Quantum der in *A* befindlichen Säure nach *K* hinüberfliesst, schliesst nun den Quetschhahn bei *d* und befördert die Auflösung des Eisens durch Erwärmen. Ist keine genügende Menge von Säure vorhanden, so öffnet man wieder den Quetschhahn bei *c* und *d* und verfährt wie vorhin. Nach beendigter Lösung zieht

Fig. 28.



man die Röhre *b* wieder aus der Flüssigkeit heraus, leitet einen Strom von Wasserstoffgas durch den Apparat und erhitzt die in *K* befindliche Eisenlösung zum Kochen.

Man filtrirt nun das in *B* und *C* befindliche Schwefelblei ab und schmilzt den trocknen Niederschlag mit etwas Soda und Salpeter. Die wässerige Lösung der Schmelze enthält die Schwefelsäure. Um die kleinen Mengen des in Lösung übergegangenen Bleis zu entfernen, leitet man Kohlensäure ein, säuert das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure an und verdampft zur Trockne. In der wässerigen, mit Chlorwasserstoff-

säure angesäuerten Lösung des Rückstandes fällt man die Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Da es bei schwer auflösbarem Eisen möglich ist, dass die in *B* befindliche Flüssigkeit durch die überdestillirende Säure sauer und hierdurch das Schwefelblei theilweise gelöst wird, so empfiehlt es sich, die Kochflasche mit dem von mir zur Bestimmung der Kohlensäure angewandten Kühler zu versehen. (Siehe S. 28.)

Gintl schlägt zur Bestimmung des Schwefels im Roheisen folgende Methode vor. Man übergiesst das gepulverte Eisen mit der 20fachen Menge einer ziemlich concentrirten, möglichst neutralen Lösung von Eisenchlorid und digerirt 8 bis 10 Stunden lang bei einer Temperatur von 25—30° C. Es geht hierdurch fast alles Eisen als Chlorür in Auflösung, während der Rückstand neben etwas unzersetztem Eisen, sowie Graphit und Phosphoreisen, sämmtlichen Schwefel enthält. Der Rückstand wird abfiltrirt, ausgewaschen und mit einem Gemisch von drei Theilen Salpeter und einem Theil Aetzkali im Silbertiegel geschmolzen. Zur Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure wird der wässerige Auszug der Schmelze nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure wie vorhin behandelt.

Bestimmung des Phosphors.

Man digerirt 5—10 g Roheisen mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2, am Besten in einer Platinschale, und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand erhitzt man im Sandbade, bis keine braunen Dämpfe mehr auftreten, versetzt, nach dem Erkalten, mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, digerirt bis zur vollständigen Lösung des Eisenoxydsalzes, filtrirt die Kieselsäure ab und entfernt den grössten Theil der Chlorwasserstoffsäure durch Verdampfen. Die mit etwas Wasser verdünnte Flüssigkeit übersättigt man mit Ammoniak, löst den entstandenen Niederschlag durch Hinzufügen und Erwärmen mit Salpetersäure und fällt mit Ammoniummolybdat (S. 17).

Zur Bestimmung des Phosphors nach der von mir angegebenen Methode löst man das Eisen entweder in Salpeter-

säure oder in einer Auflösung von Brom in Chlorwasserstoffsäure und verfährt nach S. 99.

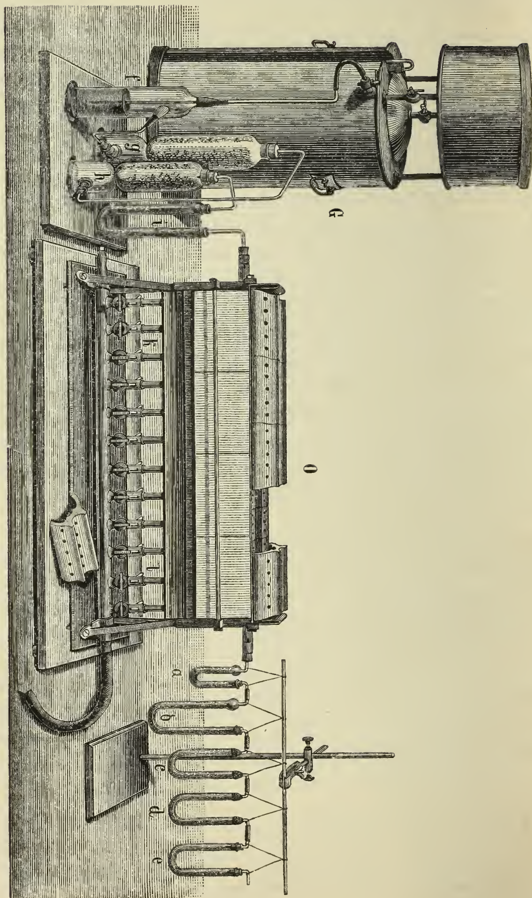
Bestimmung des Kohlenstoffs.

Ist das Eisen fein pulverisirt, so kann der Kohlenstoff durch Verbrennen des Eisens im Sauerstoffstrome direct in Kohlensäure übergeführt werden. Man mengt dann 4—5 g Eisen in einem geräumigen Porzellan- oder Platinschiffchen mit grobkörnigem Kupferoxyd, schiebt dasselbe in ein Porzellanrohr und legt das Rohr in den, zur Analyse organischer Verbindungen dienenden Verbrennungsofen *O* (Fig. 29) und zwar so, dass die äusseren Enden des Rohres frei herausragen. Das eine Ende der Porzellanröhre wird mit dem Sauerstoff enthaltenden Gasometer *G*, das andere Ende mit den Röhren *a*, *b*, *c*, *d* und *e* verbunden. Das Sauerstoffgas passirt vor Eintritt in die Porzellanröhre zuerst die Gefässe *f*, *g*, *h* und *i*, von denen *f* concentrirte Kalilauge, *g* mit concentrirter Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke, *h* Kalihydrat in Stücken und *i* Chlorcalcium enthält. Das Uförmige Röhrchen *a* ist mit kleinen Glasperlen, welche mit ungefähr 20 Tropfen einer gesättigten Lösung von Chromsäure befeuchtet sind, gefüllt. Die Chromsäure dient einerseits zur Zersetzung der sich bildenden schwefeligen Säure und andrerseits um den Gang der Verbrennung controliren zu können. *b* enthält Chlorcalcium, *c* und *d* sind zu $\frac{5}{6}$ mit Natronkalk und $\frac{1}{6}$ mit Chlorcalcium angefüllt. (Siehe S. 26.) Dieselben dienen zur Absorption der Kohlensäure [1]) und werden vor dem Versuche gewogen. Um diese Röhrchen vor, von Aussen eindringender Kohlensäure oder Wasser zu schützen, ist *d* noch mit dem Röhrchen *e* verbunden, dessen

---

[1]) Wenn es sich um Absorption von mit Sauerstoff oder Luft gemengter Kohlensäure handelt, so ist der Natronkalk bei Weitem der Kalilauge vorzuziehen, indem es leicht eintreten kann, dass, bei vorwiegendem Sauerstoff, ein Theil der Kohlensäure nicht durch Kali absorbirt wird.

Fig. 29.



einer, dem Apparate zugewandter Schenkel mit Natronkalk und dessen äusserer Schenkel mit Chlorcalcium angefüllt ist (S. 26).

Sind die einzelnen Theile des Apparates mit einander verbunden, so wird das Porzellanrohr von *k* bis *l* schwach angewärmt, indem man gleichzeitig einen langsamen Strom von Sauerstoffgas durchstreichen lässt. Ist die Röhre einmal warm, so kann die Hitze rasch bis zum lebhaften Rothglühen verstärkt werden. Sobald das Eisen ins Glühen geräth, wird aller Sauerstoff zur Oxydation desselben zu Oxyd verbraucht; während dieser Zeit sind in dem Röhrchen *a* fast gar keine Gasblasen wahrnehmbar. Ist die Oxydation vollendet, so beginnt die Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure, es durchstreicht dann ein regelmässiger Gasstrom die Flüssigkeit in *a* und die Verbrennung ist nach weiterem, $\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$ Stunde langem Glühen beendet.

Die Gewichtszunahme der Röhrchen *c* und *d* gibt die Menge der gebildeten Kohlensäure, woraus sich der Gehalt an Kohlenstoff leicht berechnen lässt.

Wie schon oben erwähnt, muss bei Anwendung vorstehender Methode das Eisen vorher fein zerkleinert werden, was bei gewissen Eisensorten mit nicht geringen Schwierigkeiten verknüpft ist. Ist letzteres der Fall, so bringt man das Eisen auf geeignete Weise in Lösung und bestimmt den Kohlenstoff im Rückstand. Von den hierzu in Vorschlag gebrachten Methoden will ich im Folgenden die drei bequemsten und zuverlässigsten erwähnen.

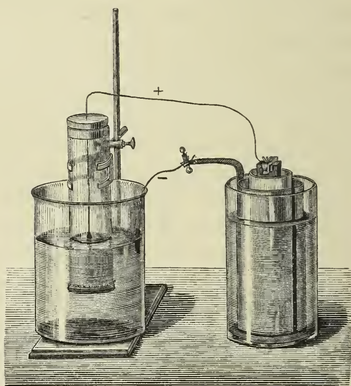
Erstes Verfahren. Weyl fand, dass, wenn man Eisen auf electrolytischem Wege in Chlorwasserstoffsäure löst und das Eisen als positive Electrode dient, die dem Eisen aequivalente Menge Wasserstoffgas an dem negativen Pole abgeschieden wird. Vorausgesetzt, dass zu dieser Zersetzung nur ein schwacher Strom benutzt wird, geht das Eisen als Chlorür in Lösung, während im anderen Falle sich auch Eisenchlorid bildet und an der negativen Electrode Kohlenstoff ausgeschieden wird.

Diese Methode besitzt vor allen anderen den grossen

Vorzug, dass man zur Auflösung ganze Stücke von Eisen verwenden kann.

Zur Zersetzung bedient man sich eines Bunsen'schen Elementes, befestigt das abgewogene Stück Eisen (etwa 10 g), mit Hülfe eines Platindrahtes oder einer Pincette an dem Draht des positiven Poles und taucht dasselbe in einen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure angefüllten Glascylinder (Fig. 30), welcher

Fig. 30.

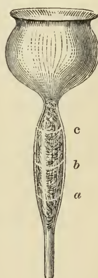


unten mit einer thierischen Blase verschlossen und in ein, mit Chlorwasserstoffsäure gefülltes Becherglas eingesenkt ist. Hierbei ist zu beachten, dass die den Glascylinder umgebende Flüssigkeit gleiche Höhe mit der des Cylinders hat und ferner, dass die Platinspitze oder der Platindraht nicht in die Säure eintaucht, indem sonst durch die zwischen Platinspitze und Eisen ausgeschiedene Kohle der Strom unterbrochen wird. Als negative Electrode dient ein Stück Platinblech, welches auf gleiche Art wie das Eisen an dem Draht des negativen Poles befestigt und gleichzeitig mit dem Eisen in die Chlorwasserstoffsäure eingetaucht wird. Die Auflösung beginnt nun

sofort, und man kann durch Annähern oder Entfernen der beiden Electroden die Stromstärke derart reguliren, dass das Eisen nur als Chlorür in Lösung geht. Die Bildung von Eisenchlorid erkennt man leicht an den von dem Eisen herabsinkenden gelbgefärbten Fäden, und der Strom muss dann, um einem Verlust an Kohlenstoff vorzubeugen, vermindert werden. Nach Verlauf von einigen Stunden ist eine genügende Menge Eisen in Lösung gegangen, man reinigt dann das Eisenstück von der anhängenden Kohle und wägt es nach dem Trocknen zurück. Die Kohle wird auf einem, mit ausgeglühtem Asbest lose verstopften Trichter gesammelt, nach dem Auswaschen und Trocknen mit Kupferoxyd gemengt und, wie oben angegeben, im Sauerstoffstrome verbrannt.

Zweite Methode. Suspendirt man gröblich zerkleinertes Eisen in einer Auflösung von Kupferchlorid-Chlorammonium[1]), so geht alles Eisen als Chlorür in Auflösung und der Kohlenstoff bleibt zurück. Auf je 1 g Eisen genügen 20 bis 25 CC. Kupferlösung. Die Trennung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs und metallischen Kupfers von der Lösung geschieht durch Filtration auf einem lose mit Asbest oder Glaswolle verstopften Trichter, oder mit Hülfe der Fig. 31 abgebildeten Filtrirröhre, unter Anwendung der Saugpumpe. Zur Lösung des gebildeten und ausgeschiedenen Kupferchlorürs säuert man die Flüssigkeit vor der Filtration mit Chlorwasserstoffsäure an, filtrirt und wäscht den Rückstand zuerst mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure und dann mit Alkohol bis zur Entfernung der letzten Spuren von Chlor vollständig aus.

Fig. 31.



[1]) Zur Darstellung dieser Flüssigkeit löst man 340 g Kupferchlorid und 214 g Chlorammonium in 1850 CC. Wasser. (Creath, Engen. and Min. Journ. **23.** 168.)

Bestimmung des Graphits.

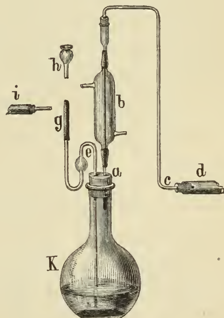
Bekanntlich enthalten gewisse Eisen den Kohlenstoff theils chemisch gebunden, theils als Graphit. Letzterer bleibt beim Auflösen des Eisens in verdünnter Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure vollständig zurück, während der gebundene Kohlenstoff in Form von Kohlenwasserstoffen entweicht. Um nun die Menge von Graphit zu bestimmen, löst man eine abgewogene Menge (3—5 g) in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, filtrirt den Rückstand durch ein Asbestfilter und wäscht denselben zuerst mit heissem Wasser, dann successive mit verdünnter Kalilauge, Alkohol und Aether aus. Der Graphit wird, wie oben angegeben, im Sauerstoffstrome verbrannt. Die Menge des gebundenen Kohlenstoffs ergibt sich aus der Differenz, wenn man den Graphit von dem, in einer besonderen Menge bestimmten Gesammtkohlenstoff in Abzug bringt.

Fresenius hat zur Bestimmung des chemisch gebundenen Kohlenstoffs neben Graphit eine directe Methode angegeben, welche darin besteht, dass die beim Auflösen des Eisens in verdünnter Schwefelsäure auftretenden Kohlenwasserstoffe in Kohlensäure übergeführt werden. Diese Bestimmung setzt indess voraus, dass sich beim Behandeln des Eisens mit Schwefelsäure aller chemisch gebundene Kohlenstoff als Kohlenwasserstoff verflüchtigt und keine Kohlenstoffverbindungen beim Graphit zurückbleiben. Vor der Anwendung der Methode muss man sich daher überzeugen, ob der beim Auflösen des Eisens in verdünnter Schwefelsäure bleibende Rückstand, nachdem derselbe mit heissem Wasser ausgewaschen wurde, in Kalilauge, Alkohol oder Aether lösliche Kohlenstoffverbindungen enthält, welches man bei Anwendung der Kalilauge an deren bräunlicher Farbe und bei Alkohol oder Aether an einem, beim Verdunsten derselben, bleibenden Rückstand von organischen Substanzen erkennt.

Der von Fresenius angegebene (etwas modificirte) Apparat (Fig. 32) besteht aus folgenden Theilen:

K ist ein kleines Kochfläschchen von ungefähr 150 CC. Inhalt, in dessen zweimal durchbohrtem Stopfen die Röhren *ac* und *eg* eingelassen sind; *ac* ist mit dem aufwärts gerichteten Kühler *b* umgeben [1]). Die Trichterröhre *eh* ist bei *g* abgeschnitten und kann entweder mit dem Trichter *h* oder mit dem Natronkalk enthaltenden Rohre *i* verbunden werden. Bei *c* ist die Verbrennungsröhre *d* angebracht. Dieselbe hat eine Länge von ungefähr 30 cm und ist in dem *c* zugekehrten Ende zur Hälfte mit ausgeglühtem Asbest, und zwar ohne dass leere Zwischenräume wahrnehmbar sind, gefüllt. Hinter dem Asbest folgt eine Schicht von ausgeglühtem, grobkörnigem Kupferoxyd und schliesslich ein Asbestpfropf. Zur Aufnahme von Wasser und Kohlensäure ist das andere, *c* abgewandte Ende zuerst mit einer Chlorcalciumröhre, dann mit einem gewogenen, Natronkalk enthaltenden und endlich mit einem Natronkalk und Chlorcalcium enthaltenden Rohre verbunden. Das letztere Rohr dient lediglich dazu, das gewogene Natronkalkrohr vor, von Aussen eindringender Kohlensäure und Wasserdampf zu schützen (S. 26).

Fig. 32.



Man erhitzt nun den mit Kupferoxyd gefüllten Theil der Verbrennungsröhre *d* zum Glühen, bringt die gewogene Eisenprobe (1—1,5 g) in das Kölbchen *K*, verbindet *h* mit *g*, giesst eine hinreichende Menge verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. concentrirte Schwefelsäure und 5 Thl. Wasser) in *K* und ersetzt den Trichter durch das Rohr *i*.

Dann verbindet man das äusserste mit Chlorcalcium und

[1]) Der Figur 33 abgebildete Kühler ist zweckentsprechender.

Natronkalk gefüllte Glasrohr mit einem Aspirator und saugt einen constanten Luftstrom durch den Apparat, indem man gleichzeitig die Auflösung des Eisens durch schwaches Erwärmen des Kölbchens *K* befördert. Die sich entwickelnden Kohlenwasserstoffe werden nun in Berührung mit dem glühenden Kupferoxyd vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydirt. Ist die Auflösung beendet, so wird der vordere, mit Asbest gefüllte Theil der Röhre ebenfalls zum Glühen gebracht, um die hier condensirten geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen zu verflüchtigen resp. zu verbrennen. Man lässt dann den Apparat erkalten und berechnet aus der Gewichtszunahme der gewogenen Natronkalkröhre den Gehalt an gebundenem Kohlenstoff.

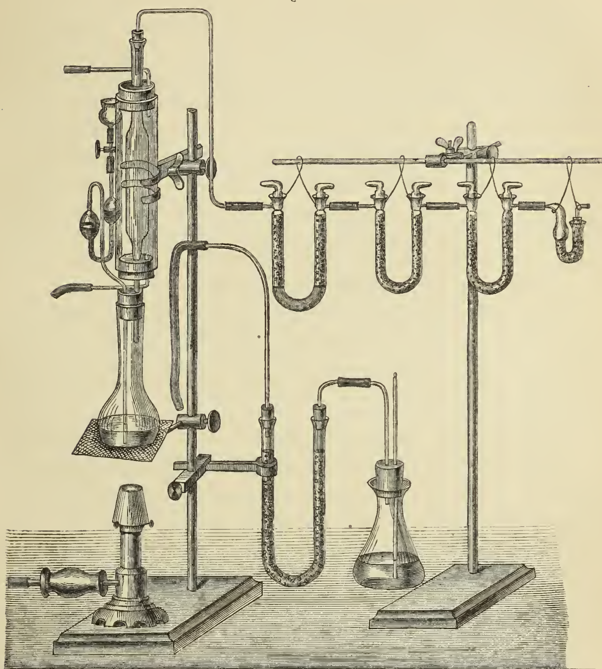
Oxydation des Kohlenstoffs durch Chromsäure.

Anstatt den beim Auflösen des Eisens zurückbleibenden Kohlenstoff im Sauerstoffstrom zu verbrennen, kann man nach Ullgren auch den Kohlenstoff durch Erwärmen mit Chromsäure leicht in Kohlensäure überführen, welches Verfahren in Ermangelung eines Verbrennungsofens angewendet werden kann.

Man benutzt den von mir zur Bestimmung der Kohlensäure vorgeschlagenen Apparat und bringt den Kohlenstoff in einen etwa 200 CC. fassenden, eng- und starkhalsigen Kolben und setzt zuerst krystallisirte Chromsäure (auf je 1 g Eisen circa 3 g) und dann Schwefelsäure (2 Thl. concentrirte Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser) hinzu. Man verbindet dann sofort den Kolben mit den übrigen Theilen des Apparates und erwärmt gelinde.

Schon bei Beginn des Versuches muss ein langsamer, ganz regelmässiger Luftstrom durch den Apparat hindurchziehen, weil sonst leicht eine Verstopfung der Trichterröhre eintritt. Man steigert nun ganz allmälich die Hitze und kocht schliesslich den Inhalt des Kolbens, zur Austreibung der von der Flüssigkeit absorbirten Kohlensäure, etwa eine viertel

Fig. 33.



Stunde lang. Sind die Natronkalkröhren vollständig erkaltet, so unterbricht man und bestimmt die Gewichtszunahme derselben.

Colorimetrische Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs.

Eggertz hat zur Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs in Gusseisen oder Stahl eine Methode angegeben, welche darauf beruht, dass die Auflösung von Eisen in Salpetersäure um so dunkler braun gefärbt ist, je mehr gebundenen Kohlenstoff das Eisen enthält. Zur Vergleichung dient die Auflösung

eines Eisens von bekanntem Kohlenstoffgehalt, deren Concentration man so einrichtet, dass jeder Cubikcentimeter derselben so viel Kohlenstoff enthält, als 0,1 Proc. Kohlenstoff im Eisen entspricht. Da diese Lösungen leicht ihre Farbe ändern, so ersetzt Eggertz dieselbe durch eine Auflösung von Caramel in verdünntem Alkohol oder durch einen Auszug von gebranntem Caffee in Wasser und Alkohol von derselben Farbe (siehe weiter unten). Man löst nun in einer Probirröhre 0,1 g Eisen in 1,5—5 CC. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 und erhitzt nach beendigter Lösung im Wasserbade auf etwa 80° C. Ist die Lösung vollendet, so giesst man die erkaltete, klare Flüssigkeit in eine graduirte Röhre und behandelt den ungelöst zurückgebliebenen Rückstand nochmals mit Salpetersäure, bis keine Gasentwickelung mehr auftritt. Die vereinigten Lösungen werden dann mit Wasser so weit verdünnt, bis dieselben gleiche Farbe mit der zur Vergleichung dienenden Flüssigkeit haben.

Britton hat die Eggertz'sche Methode folgendermaassen modificirt. Man erwärmt eine abgewogene Menge (bei einem Kohlenstoffgehalt bis 0,3 Proc. = 1 g, bei höherem Gehalt 0,5 g) des zerkleinerten Eisens in einem Probircylinder mit 10 CC. chlorfreier Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2, giesst die klare Lösung nach 10 bis 15 Minuten ab und digerirt den Rückstand nochmals mit 5 CC. Salpetersäure von derselben Stärke, bis das Eisen vollständig zersetzt ist. Die vereinigten Lösungen, welche nöthigenfalls durch ein trocknes Filter zu filtriren sind, bringt man in ein 12 cm langes und 1,5 cm weites Reagensrohr. Zur Vergleichung des Farbentones stellt man sich in 15 Probirröhrchen von gleichen Dimensionen wie das vorige verschiedene Auszüge von gebranntem Caffee, Wasser und Alkohol her, und zwar entspricht der Farbenton der ersten Röhre einer Auflösung von 1 g Eisen in 15 CC. Salpetersäure mit 0,02 Proc. gebundenem Kohlenstoff, der der zweiten Röhre einer Lösung von 0,04 Proc., der der dritten Röhre einer Lösung von 0,06 Proc., etc., so dass der Farbenton der 15ten Röhre einem Gehalt an gebundenem Kohlenstoff von 0,3 Proc. entspricht. Diese Röhren, welche hermetisch

verschlossen werden, sind in einem Stativ befestigt und zwar so, dass man zwischen je zwei Röhren die mit der zu prüfenden Flüssigkeit gefüllte Probirröhre hineinstellen kann.

Nach den Versuchen von Britton kann man nach dieser Methode den Kohlenstoffgehalt eines Eisens bis auf 0,01 Proc. genau abschätzen.

Bestimmung des Stickstoffs.

1) Bestimmung des Stickstoffs, welcher beim Auflösen des Eisens in Chlorwasserstoffsäure in Ammoniak übergeht. Zu dieser Bestimmung löst man das Eisen in einer tubulirten Retorte in Chlorwasserstoffsäure und leitet die entweichenden Gase durch eine mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure theilweise gefüllte Uförmige Röhre. Letzteres hat den Zweck, diejenige Menge von Ammoniak, welche mit den sich entwickelnden Gasen (Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff) entweicht, in Chlorammonium überzuführen. Nach beendigter Auflösung giesst man den Inhalt der URöhre in die Retorte zurück und destillirt auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge oder Kalkhydrat. (Siehe S. 31.)

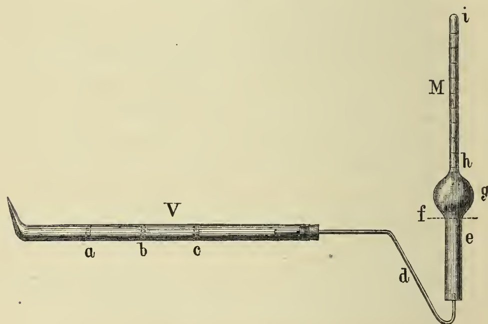
Oder man zersetzt das Eisen (2 g) mit einer Lösung von 10 g Kupfersulfat und 6 g geschmolzenem Kochsalz und destillirt nach erfolgter Lösung mit Natronlauge. (Ullgren.)

2) *Bestimmung des Stickstoffs, welcher nach dem Auflösen des Eisens im ungelösten Rückstande bleibt.*

Nach Ullgren verfährt man hierzu folgendermaassen. Man füllt eine Verbrennungsröhre (*V*) von 30 cm Länge (Fig. 34) bis *a* mit ungefähr 12 g Magnesit oder Natriumhydrocarbonat, schliesst bei *a* mit einem Asbestpfropf und bringt von *a* bis *b* den in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen, bei 130° C. getrockneten Rückstand des Eisens mit ungefähr 4 g Quecksilberoxydsulfat gemischt. Man schliesst wieder bei *b* mit einem Asbestpfropf und füllt die Röhre von *b* bis *c* mit grobem Bimssteinpulver, welches man vorher mit Quecksilberoxydsulfat und Wasser gemengt und nachher getrocknet hat. Endlich wird der vordere Theil der Röhre, nachdem man bei

c wieder einen Asbestpfropf eingeschoben hat, mit groben Bimssteinstücken gefüllt, welche zur Zersetzung der auftretenden schwefeligen Säure mit einer concentrirten Lösung von Chromsäure oder Kaliumbichromat getränkt worden sind. Die Verbrennungsröhre wird mit dem mit Quecksilber gefüllten Messrohre *M*, welches in eine mit Quecksilber gefüllte Wanne umgestülpt ist, vermittelst der Röhre *d* verbunden. *M* hat einen Gesammtinhalt von ungefähr 90 CC.; die in 1/10 CC. getheilte Röhre *ih* fasst 20 CC., die Kugel *g* ungefähr 40 und das untere Ende *e* circa 30 CC. Man bringt jetzt in die Röhre *M* vermittelst einer umgebogenen Pipette 35—40 CC.

Fig. 34.



einer Lösung von Kalihydrat (1 Thl. Kalihydrat und 2 Thl. Wasser) und dann 15 CC. concentrirte Gerbsäurelösung, so dass das Quecksilber etwa bei *f* steht. Dann erhitzt man zur Austreibung der im Apparate befindlichen Luft, das den Magnesit enthaltende Ende der Verbrennungsröhre, lässt das Gas in die Röhre *M* eintreten, erwärmt zuerst den Theil *ab* schwach und bringt unterdess den Theil *bc* zum starken Glühen. Sobald letzteres der Fall ist, wird auch der Theil *ab* rasch zum starken Glühen erhitzt und dieses so lange fortgesetzt, bis die in *M* befindliche Flüssigkeitssäule nicht

mehr sinkt. Schliesslich treibt man durch weiteres Erhitzen des Magnesits die letzten Reste des in der Röhre befindlichen Stickstoffs in die graduirte Röhre hinüber. Man entfernt nun die Gasleitungsröhre *d* und transportirt *M* vermittelst eines kleinen, mit Quecksilber gefüllten Porzellanschälchens in einen hohen und weiten, mit Wasser gefüllten Cylinder, wobei Quecksilber, Kalilauge und Gerbsäure ausfliessen und durch Wasser ersetzt werden, schliesst dann das Rohr mit dem Daumen oder einem Kautschukpfropf und spült durch Neigen desselben die noch am zugeschmolzenen Ende des Rohres befindliche Kalilauge ab. Nach 15—20 Minuten langem Stehen ermittelt man die Temperatur des in dem Cylinder befindlichen Wassers und notirt den Barometerstand, zieht dann die Röhre mit einer Klemme so weit empor, dass die in *M* befindliche Flüssigkeit mit der des Cylinders gleiches Niveau besitzt und liest das Volumen des Stickstoffs ab.

Bezeichnet V das abgelesene Volum Stickstoff, V' das Volum desselben bei 0° C. und 760 mm Barometerstand, B den beobachteten Barometerstand in Millimetern, t die Temperatur des Wassers nach Celsius und f die von der beobachteten Temperatur abhängige Tension des Wasserdampfes in Millimetern, so ist:

$$V' = \frac{V(B - f)\,273}{760\,(273 + t)}.$$

Brunnen-, Quell- und Flusswasser.

Je nachdem diese Wasser zu häuslichen oder gewerblichen Zwecken benutzt werden, erstreckt sich die Analyse nur auf die Bestimmung einzelner Bestandtheile. Bei der Beurtheilung eines Wassers als Trinkwasser kommt gewöhnlich die Bestimmmung von Eisen, Kalk, Magnesia, Alkalien, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, salpetriger Säure (Kohlensäure), Ammoniak, organischen Substanzen und der Summe der festen Bestandtheile in Betracht, während bei der Beurtheilung eines Wassers zu gewerblichen Zwecken nur die Bestimmung von

alkalischen Erden (der Gesammt- und bleibenden Härte), Eisenoxydul, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und der Gesammtmenge der Substanzen von Interesse ist[1]).

Bestimmung der Summe der festen Bestandtheile, des Eisenoxyduls, Kalks, der Magnesia und Alkalien.

500—1000 CC. Wasser (bei Quell- oder Flusswasser noch mehr) werden in einer gewogenen Platinschale im Wasserbade abgedampft und der Rückstand in einem Luft- oder Oelbade bei 120—125 ^{0} C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. Der Rückstand wird mit Wasser übergossen und in der bedeckten Schale auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure gelöst. Man erwärmt zuerst so lange, bis in der Flüssigkeit keine Kohlensäurebläschen mehr aufsteigen, nimmt dann das Uhrglas weg und verdampft wieder zur Trockne. Beim nunmehrigen Behandeln des Rückstandes mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure bleibt etwa vorhandene Kieselsäure ungelöst zurück, welche abfiltrirt und ausgewaschen wird.

Zur Fällung des Eisenoxyds versetzt man das heisse Filtrat mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, filtrirt den Niederschlag ab, löst denselben nach dem unvollständigen Auswaschen wieder auf und wiederholt die Fällung. Diese doppelte Ausfällung ist unbedingt erforderlich, da, besonders bei Kalkreichen Wassern, sich stets Calciumcarbonat mit dem Eisenoxyd niederschlägt.

Der durch Ammmoniak entstandene Niederschlag enthält neben Eisenoxyd noch einen Rest von Kieselsäure, sowie alle Thonerde und Phosphorsäure. Die quantitative Bestimmung der letzteren Stoffe ist für den vorliegenden Fall nicht erforderlich, wohingegen die Bestimmung des Eisens unter Umständen (vorzüglich wenn das Wasser zu gewissen Fabrikationszwecken benutzt wird) von Wichtigkeit sein kann. Man löst

---

[1]) Die Bestimmung sämmtlicher vorhandener Bestandtheile siehe: Analyse der Mineralwasser.

daher den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure und bestimmt das Eisen nach vorheriger Reduction zu Oxydul mit Chamäleon (S. 76). Es ist nothwendig, dass man zur Bestimmung solch' geringer Eisenmengen eine sehr verdünnte Auflösung von Kaliumpermanganat, etwa eine solche, von welcher 1 CC. 0,001 g Eisen entspricht, anwendet. Bei stark eisenhaltigen Brunnenwassern kann man versuchen, zur Controle den Eisengehalt direct in dem frisch geschöpften und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Wasser mit Chamäleon zu bestimmen. In diesem Falle muss dann noch besonders festgestellt werden, wie viel Chamäleon nothwendig ist, um ein, dem angewandten Wasser gleiches Volumen destillirtes Wasser zu röthen, und diese Menge in Abzug gebracht werden.

Die von dem Eisenoxyd abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit Ammoniumoxalat oder Oxalsäure im Ueberschuss, filtrirt das Calciumoxalat ab und bestimmt es nach S. 1.

Zur Trennung der Magnesia von den Alkalien verfährt man nach S. 38.

Zur Bestimmung der Alkalien verdampft man die von dem Magnesia-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand wird zur Verjagung der Schwefelsäure und Ammoniaksalze schwach geglüht, zuletzt (um die Alkalihydrosulfate in Sulfate umzuwandeln) auf Zusatz von festem Ammoniumcarbonat (S. 31). Die erhaltenen Sulfate werden gewogen. Will man die Menge von Kali neben Natron bestimmen, so verfährt man nach S. 39.

Bei der Beurtheilung eines Wassers zu gewerblichen Zwecken nimmt man häufig von einer quantitativen Bestimmung von Kalk und Magnesia Abstand und ermittelt dann nur, wie viel Seifenlösung von bestimmter Concentration ein abgemessenes Quantum Wasser zur Zersetzung gebraucht, oder, wie man sich auszudrücken pflegt, welche Härte das betreffende Wasser besitzt.

Versetzt man ein Wasser, welches Salze der alkalischen Erden gelöst enthält, mit einer Seifenlösung, so werden die-

selben als unlösliche fettsaure Verbindungen ausgeschieden, indem die an die Erden gebunden gewesenen Säuren, an Alkali gebunden, in Lösung gehen. Sobald diese Umsetzung vollendet ist, entsteht, bei einem geringen Ueberschuss an Seife, durch Schütteln der Flüssigkeit ein bleibender Schaum. Dieser bezeichnet die Endreaction.

Die Einheiten von Kalk (CaO), welche in 100000 Theilen Wasser enthalten sind, nennt man Härtegrade. Ein Wasser also, welches 15 Härtegrade zeigt, enthält in 100000 Thln. 15 Thl. Kalk (oder Magnesia) an Schwefelsäure, Kohlensäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure gebunden.

Bekanntlich wird durch Kochen eines Wassers der grösste Theil der Erdcarbonate (durch Zersetzung der Hydrocarbonate) gefällt, während die Sulfate und Chloride in Lösung bleiben. Man spricht demnach von einer Gesammthärte, welche also die ganze Menge der vorhandenen Erden bezeichnet und von einer bleibenden (permanenten) Härte, welche die nach dem Kochen des Wassers noch in Lösung befindlichen Erden anzeigt. Der Unterschied zwischen beiden ist die temporäre Härte, welche annähernd den Gehalt des Wassers an kohlensauren Erden (Hydrocarbonaten) angibt.

Bestimmung der Gesammthärte.

Methode von Clark. Als Normalflüssigkeit bedient man sich einer Seifenlösung, von welcher 45 CC. = 12 Milligrammen Kalk, in 100 CC. Wasser gelöst, entsprechen. Die hierzu nothwendige Seife stellt man sich durch Zusammenreiben von 150 Thln. Bleipflaster und 40 Thln. Kaliumcarbonat dar. Man zieht die Masse mit Alkohol aus, filtrirt, verdampft das Filtrat im Wasserbade und löst den Rückstand wieder in Alkohol. Auf 2 Thl. der Seife benutzt man 100 Thl. verdünnten Alkohol (56° Tr.).

Zur Titerstellung dieser Seifenlösung bedient man sich einer Auflösung von Chlorbaryum. Man löst 0,523 g trockenes Chlorbaryum in Wasser und verdünnt zu 1 Liter, bringt nun 100 CC. dieser Lösung in ein Stöpselglas von 200 CC. Inhalt

und lässt aus der Bürette so viel Seifenlösung hinzufliessen, bis beim Schütteln der Flüssigkeit ein bleibender Schaum entsteht. Man verdünnt die Seifenlösung mit so viel Alkohol, dass man 45 CC. derselben gebraucht, um in 100 CC. der Chlorbaryumlösung die Schaumbildung hervorzurufen. Es entsprechen dann 45 CC. Seife 12 Milligrammen Kalk in 100 CC. Wasser.

Zur Bestimmung der Gesammthärte eines Wassers verfährt man nun wie bei der Titerstellung, pipettirt 100 CC. des Wassers in das Stöpselglas und fügt nach und nach die Seifenlösung bis zum Eintreten der Endreaction hinzu. Zeigt das betreffende Wasser mehr als 12 Härtegrade, so wird die Endreaction unsicher und muss dann die Titrirung in verdünnterer Flüssigkeit ausgeführt werden. Man nimmt in diesem Falle nur 10 CC. des Wassers, versetzt diese mit destillirtem Wasser bis zu 100 CC. und verfährt wie vorhin.

Bsstimmung der bleibenden (permanenten) Härte.

400—500 CC. Wasser werden mindestens eine halbe Stunde lang gekocht, indem man das verdampfende Wasser fortwährend durch destillirtes Wasser ersetzt. Nach dem Erkalten werden die Erdcarbonate abfiltrirt und das Filtrat genau auf das ursprünglich verwandte Volumen (400 oder 500 CC.) gebracht. Zur Bestimmung der noch gelösten Erden verwendet man 100 CC. und verfährt wie vorhin.

Die im Anhange gegebene Tabelle von Faisst und Knauss gestattet ein directes Ablesen der Härtegrade aus den verbrauchten CC. Seifenlösung, unter der Voraussetzung, dass zur Probe 100 CC. Wasser verwandt wurden.

Hat man bei der Bestimmung der Härte eine Zahl erhalten, welche nicht in der Tabelle verzeichnet ist, so notirt man aus der Tabelle die Zahl, welche der gefundenen am nächsten kommt und multiplicirt die Differenz zwischen beiden Zahlen mit den Bruchtheilen eines Härtegrades, welche der Differenz von 1 CC. Seifenlösung entsprechen. Das erhaltene Product wird entweder von den in der Tabelle der notirten Zahl

gegenüberstehenden Härtegraden subtrahirt oder denselben hinzu addirt, je nachdem die gefundenen CC. Seife von der in der Tabellenzahl verzeichneten, oder die Tabellenzahl von der gefundenen Zahl abgezogen wurde. Hat man z. B. zu einem Versuch 36 CC. Seifenlösung verbraucht, so ist die Differenz zwischen 36 und 36,7 = 0,7 mit 0,294 zu multipliciren. Das Product ist 0,2058. In diesem Falle hat man also 0,2058 von 9,5 abzuziehen und erhält als Härtegrad 9,2942. Oder 100 CC. Wasser verlangten 44 CC. Seife, so ist 44 — 43,4 = 0,6 mit 0,31 zu multipliciren und die erhaltene Zahl zu 11,5 zu addiren. Das Wasser entspricht dann 11,5 + 0,186 = 11,686 Härtegraden.

Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure.

Dieselbe kann entweder gewichtsanalytisch als Chlorsilber (S. 6) oder maassanalytisch mit Silbernitrat und Kaliumchromat als Indicator bestimmt werden (S. 37). Die zu dem Versuche zu verwendende Menge Wasser richtet sich nach dem Gehalt an Chlorverbindungen. Bei geringen Mengen von Chlorverbindungen ist es, besonders bei der gewichtsanalytischen Bestimmung, nothwendig, das Wasser vorher durch Eindampfen zu concentriren.

Bestimmung der Schwefelsäure.

Je nach der Menge der vorhandenen Sulfate verwendet man 500—1000 CC. Das Wasser wird mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und die Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt. Hat die qualitative Probe nur eine schwache Schwefelsäurereaction ergeben, so wird das mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Wasser vor der Fällung durch Eindampfen concentrirt.

Wenn es sich um Vergleichung mehrerer Brunnenwasser handelt und es hierbei auf grosse Genauigkeit nicht ankommt, so kann die Schwefelsäure rascher maassanalytisch bestimmt werden. Als Normallösung bedarf man hierzu einer Auflösung

von Chlorbaryum, welche 12,2 g trocknes Chlorbaryum im Liter enthält. Gleichwerthig mit dieser Lösung stellt man noch eine Auflösung von Kaliumchromat dar. Man bereitet dieselbe durch Lösen von 7,365 g trocknem Kaliumbichromat in 100 CC. Wasser. Zu dieser Flüssigkeit fügt man so viel Ammoniak, dass die rothe Farbe der Flüssigkeit in Gelb, das Kaliumbichromat also in Ammonium-Kaliumchromat übergegangen ist. Schliesslich verdünnt man zu 1 Liter. 1 CC der Chlorbaryumlösung entspricht 1 CC. Kaliumchromat. Zur Ausführung des Versuches entfernt man vorher die Erdcarbonate durch längeres Kochen der Flüssigkeit und ersetzt das verdampfende Wasser durch destillirtes, filtrirt ab und fällt die kochende Lösung mit einem Ueberschuss der Normal-Chlorbaryumlösung, wozu gewöhnlich 10 CC. ausreichend sind. Der Ueberschuss von Chlorbaryum wird nun durch Kaliumchromat zurücktitrirt; man lässt so viel aus der Bürette hinzufliessen, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit schwach gelb gefärbt erscheint. Tiemann[1]) schlägt vor, diesen nothwendig hinzuzufügenden geringen Ueberschuss von Kaliumchromat colorimetrisch zu bestimmen. Man bringt dann die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen, etwa 150 CC. (Tiemann nimmt die Fällung in einem mit Marke versehenen Gefäss vor), und bringt 100 CC. der durch ein trocknes Filter filtrirten Flüssigkeit in einen engen Cylinder von farblosem Glase. Man fügt nun andererseits zu 100 CC. Wasser, welches sich in einem Cylinder von denselben Dimensionen befindet, tropfenweise von der Normal-Chromatlösung, bis der Farbenton mit dem ersteren übereinstimmt. Es ist dann die abgeschätzte Menge Kaliumchromat als Ueberschuss in Abzug zu bringen.

Bestimmung der Salpetersäure.

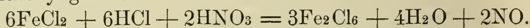
Methode von Schulze, modificirt von Tiemann[2]). Die Methode beruht auf der Zersetzung eines Nitrates durch Chlor-

---

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft **6.** 920.

[2]) ibid. **6.** 1041.

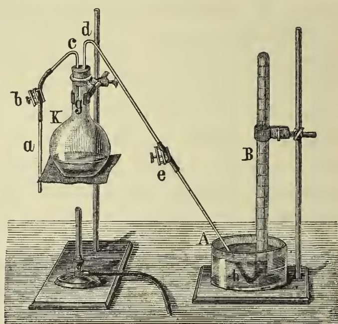
wasserstoffsäure und Eisenchlorür und Messen des gebildeten Stickoxydgases:



$$6FeCl_2 + 6HCl + 2HNO_3 = 3Fe_2Cl_6 + 4H_2O + 2NO.$$

Man benutzt hierzu den Fig. 35 abgebildeten Apparat.

Fig. 35.



K ist ein Kölbchen von etwa 150 CC. Inhalt, welches mit einem zweimal durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen ist, dessen eine Durchbohrung die Röhre *cg* und dessen andere die Röhre *d* enthält. Beide Röhren sind bei *b* und *e* durch eng anschliessende Kautschukschläuche mit den Röhren *a* und *eh* verbunden und mit Quetschhähnen verschliessbar. Das umgebogene Ende der Röhre *eh* wird, um dasselbe vor dem Zerbrechen zu bewahren, mit einem Kautschukschlauch überzogen. Die Röhre *c g* ist etwa 2 cm unterhalb des Stopfens (bei *g*) zu einer ziemlich feinen Spitze ausgezogen, während die andere Röhre direct unterhalb des Korkes abgeschnitten ist. *A* ist eine Glasschale, welche mit 10proc. Natronlauge, *B* eine in $^1/_{10}$ CC. getheilte enge Messröhre, welche mit ausgekochter Natronlauge gefüllt ist.

Man concentrirt jetzt 100—300 CC. des Wassers in einer Porzellanschale bis zu ungefähr 50 CC., spült die Flüssigkeit sammt Niederschlag der Erdcarbonate in den Kolben *K* und

setzt das Concentriren der Flüssigkeit durch Kochen fort, indem man gegen Ende der Operation die Röhre *eh* in die Natronlauge eintauchen und die Wasserdämpfe durch dieselbe entweichen lässt. Ist hierdurch die Luft vollständig aus dem Apparate entfernt, so wird, wenn man bei *e* den Kautschukschlauch mit den Fingern zusammendrückt, die Natronlauge rasch in die Röhre *eh* zurücksteigen, wobei man einen leisen Schlag an den Finger wahrnehmen kann. Man schliesst dann bei *e* den Quetschhahn und setzt das Einkochen fort (die Wasserdämpfe entweichen dann durch das Rohr *ga*), bis die rückständige Flüssigkeit etwa 10 CC. beträgt. Dann entfernt man die Gasflamme, schliesst das Rohr mit einem Quetschhahn bei *b* ab und füllt den Schenkel *ab* mit Wasser. Hierbei muss man sich überzeugen, ob sich nicht bei *b* ein Luftbläschen ansetzt, welches event. durch Drücken der Kautschukröhre mit den Fingern entfernt werden muss. Man rückt jetzt die graduirte Röhre *B* über das umgebogene Ende der Röhre *eh*, so dass letztere etwa 2—3 cm in *B* hineinragt. Hat sich im Innern des Kölbchens *K* ein Vacuum gebildet, was man leicht daran erkennt, dass sich die Schläuche bei *e* und *b* zusammenziehen, so giesst man 20 CC. einer nahezu gesättigten Eisenchlorürlösung in ein kleines Becherglas, taucht die Röhre *ab* in dieselbe ein und lässt durch Oeffnen des Quetschhahns bei *b* die Flüssigkeit in den Kolben einfliessen. Durch denselben Schenkel lässt man zweimal kleine Mengen von concentrirter Chlorwasserstoffsäure nachfliessen und schliesst dann den Quetschhahn wieder. Der Kolben wird jetzt schwach erwärmt, bis durch den entstehenden Druck die Schläuche bei *b* und *e* etwas aufgetrieben werden; man schraubt dann den Quetschhahn *e* ab und verschliesst den Schlauch durch zwei Finger, bis der Druck stark genug ist, um das Stickoxydgas in die Röhre *B* eintreten zu lassen. In dem Maasse wie die Gasentwickelung schwächer wird, erhitzt man den Inhalt des Kölbchens stärker, und setzt dieses so lange fort, bis die in *B* befindliche Flüssigkeitssäule ihr Niveau nicht mehr ändert. Schliesslich geht nur noch Chlorwasserstoffsäuregas über, welches von der Natronlauge heftig absorbirt wird, wodurch ein ähn-

liches Geräusch entsteht, wie man solches bei der Chlordestillation nach dem Bunsen'schen Verfahren immer wahrnimmt. Man entfernt jetzt die Röhre *eh* und bringt mit Hülfe eines mit Natronlauge gefüllten Porzellanschälchens die Röhre *B* in einen mit Wasser gefüllten Glascylinder und verfährt genau nach S. 242. Multiplicirt man die aus der S. 243 angegebenen Formel berechneten CC. Stickoxydgas mit 2,413, so erhält man die entsprechenden Milligramme Salpetersäure (N_2O_5). Durch Division dieser Zahl durch die Anzahl der zum Versuche angewandten CC. Wasser, ergibt sich die Menge von Salpetersäure in 100000 Theilen Wasser.

Diese Methode ist auch dann anwendbar, wenn das Wasser selbst grössere Mengen von organischen Substanzen gelöst enthält; man muss nur Sorge tragen, dass das zur Anwendung kommende Quantum Wasser mindestens 3 Milligramme Salpetersäure enthält und event. ein grösseres abgemessenes Quantum Wasser vorher durch Eindampfen concentriren.

Bestimmung der salpetrigen Säure.

Methode von Trommsdorf. Versetzt man die Lösung eines Nitrits mit Jodkalium, Stärkelösung und verdünnter Schwefelsäure, so entsteht die blaue Farbe der Jodstärke [1]), welch' letztere, je nach der Menge der vorhandenen salpetrigen Säure, mehr oder weniger intensiv erscheint.

Fügt man zu gleichen Mengen destillirten Wassers unter denselben Verhältnissen, verschiedene aber abgemessene Mengen einer Lösung von Kaliumnitrit von bekanntem Gehalt und ruft auf Zusatz von Jodkaliumstärke und verdünnter Schwefelsäure die Jodstärkereaction hervor, so lässt sich durch Vergleichung der verschiedenen Farbentöne der Gehalt an salpetriger Säure des zu untersuchenden Wassers bestimmen.

Da die Jodkalium-Stärkelösung sich nur kurze Zeit unzersetzt aufbewahren lässt, so wird statt deren eine Zinkjodid-Stärkelösung angewendet, welch' letztere, in verschlossenen

---

[1]) $N_2O_3 + 2\,HJ = 2\,J + H_2O + 2\,NO.$

Flaschen und im Dunkeln aufbewahrt, sich lange Zeit unzersetzt erhalten lässt.

Zur Ausführung des Versuches bedarf man demnach neben der Zinkjodid-Stärkelösung einer Auflösung von Kaliumnitrit von bekanntem Gehalt.

Die Erstere wird dargestellt, indem man 5 g Stärkemehl in einem Mörser mit wenig Wasser zusammenreibt und diese milchige Flüssigkeit zu einer kochenden Lösung von 20 g Zinkchlorid in 100 CC. Wasser hinzufügt. Die Flüssigkeit wird in einem bedeckten Glase so lange gekocht, bis die Stärke fast vollständig gelöst ist, man fügt dann 2 g trocknes Zinkjodid hinzu, verdünnt zu 1 Liter und filtrirt. Vor der Anwendung dieser Lösung muss man sich überzeugen, ob dieselbe, nach starkem Verdünnen mit Wasser, auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, nicht blau gefärbt wird.

Zur Darstellung der Kaliumnitritlösung fällt man eine concentrirte Auflösung von Kaliumnitrit mit Silbernitrat und filtrirt das Silbernitrit ab, welches nach dem Auswaschen in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst und durch Krystallisiren gereinigt wird. Man löst nun 0,406 g der zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle in heissem Wasser, versetzt mit Chlorkalium oder Chlornatrium, so lange noch ein Niederschlag von Chlorsilber entsteht, und verdünnt die kalte Flüssigkeit, ohne das Chlorsilber abzufiltriren, auf ein Liter. Hat sich der Niederschlag vollständig abgesetzt, so pipettirt man 100 CC. der klaren Lösung heraus und verdünnt diese mit Wasser zu 1 Liter.

1 CC. dieser Flüssigkeit enthält 0,01 Milligramm salpetrige Säure.

Um nun den Gehalt an salpetriger Säure in einem Wasser zu ermitteln, giesst man 100 CC. desselben in einen engen Cylinder von farblosem Glase, dessen Dimensionen so gewählt werden, dass dieses Quantum eine 18—20 cm hohe Schicht einnimmt, und fügt 3 CC. der Zinkjodid-Stärkelösung und 1 CC. verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) hinzu. Tritt hierbei die Jodstärkereaction schon momentan oder nach kurzer Zeit ein, so muss der Versuch mit einem geringeren Quantum Wasser

(10—50 CC.), welches mit destillirtem Wasser zu 100 CC. verdünnt wird, erneuert werden, so dass die blaue Färbung der Jodstärke erst nach mehreren Minuten sichtbar wird. Dann füllt man möglichst rasch je 100 CC. Wasser in 2—4 Cylinder von denselben Dimensionen wie die frühern, versetzt mit 1—4 CC. der obigen Kaliumnitritlösung und fügt 3 CC. Zinkjodid-Stärkelösung und 1 CC. verdünnte Schwefelsäure hinzu. Man vergleicht jetzt die Farbentöne der 4 Cylinder mit der Farbe des zu bestimmenden Wassers, was am Zweckmässigsten auf die Art geschieht, dass man je einen der 4 Cylinder neben den betreffenden Cylinder auf ein weisses Stück Papier hinstellt und von oben durch die Flüssigkeitssäule durchsieht. Es gelingt hierdurch, wenn der Farbenton des zu prüfenden Wassers mit dem eines der 4 Cylinder übereinstimmt, entweder gleich oder annähernd den Gehalt an salpetriger Säure festzustellen. Im letzteren Falle muss der Versuch mit anderen, variirenden Mengen der Kaliumnitritlösung wiederholt werden, bis die erhaltene Farbennuance mit der des zu prüfenden Wassers vollkommen übereinstimmt.

Diese Methode gibt nur dann zuverlässige Resultate, wenn der Gehalt an salpetriger Säure in 100 CC. Wasser innerhalb der Grenzen von 0,01—0,04 Milligrammen liegt.

Methode von Feldhausen-Kubel. Die Methode basirt auf der Ueberführung der salpetrigen Säure in Salpetersäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Man fügt hierzu einen Ueberschuss von Chamäleon hinzu und titrirt diesen mit einer Eisenoxydul-Ammoniumsulfatlösung zurück. Diese Art der Bestimmung ist besonders dann zu empfehlen, wenn der Gehalt an salpetriger Säure mehr als 1 Milligramm in 100 CC. Wasser beträgt; die Resultate werden aber ungenau, sobald 100 CC. des Wassers weniger wie 0,1—0,2 Milligramme salpetriger Säure enthalten (Tiemann).

Zur Zersetzung der salpetrigen Säure wendet man $^1/_{100}$ Normal - Chamäleonlösung an, welche durch Auflösen von 0,34—0,36 g Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser erhalten wird. Als Eisenoxydullösung benutzt man eine Flüssigkeit, die 3,92 g trocknes Eisenoxydul-Ammoniumsulfat in 1 Liter

Wasser enthält. Man stellt nun den Titer der Chamäleonlösung so, dass 1 CC. derselben 1 CC. der Eisenlösung und demnach 0,19 Milligrammen salpetriger Säure entspricht.

Die Ausführung des Versuches geschieht ähnlich, wie dies bei der Titerstellung des Chamäleons angegeben wurde (S. 77). Man versetzt 100 CC. Wasser mit einem Ueberschuss der obigen Chamäleonlösung, wozu, je nach der Menge der vorhandenen salpetrigen Säure, gewöhnlich 5—20 CC. erforderlich sind, fügt 5 CC. verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) hinzu und titrirt mit der Eisenoxydul-Ammoniumlösung zurück, bis die Flüssigkeit farblos ist. Hat man von letzterer etwas zu viel hinzugefügt, so lässt man aus der Bürette tropfenweise Chamäleon bis zur schwachen Röthung hinzu.

Um bei einem Gehalte des Wassers an organischen Substanzen eine Zersetzung derselben durch Chamäleon zu vermeiden, darf das Wasser nur eine Temperatur von höchstens 25° C. besitzen. Zur vollständigen Ueberführung der salpetrigen Säure in Salpetersäure ist eine Temperatur von mindestens 15° C. erforderlich.

Bestimmung des Ammoniaks.

Methode von Frankland und Armstrong. Die Methode beruht auf dem Verhalten von Ammoniak oder dessen Verbindungen gegen Kaliumquecksilberjodid [1]). Man ermittelt den Gehalt an Ammoniak colorimetrisch, d. h. aus der mehr oder weniger starken Färbung, welche auf Zusatz von Kaliumquecksilberjodid im Wasser hervorgerufen wird. Das Verfahren setzt voraus, dass vorher alle durch die alkalische Normallösung fällbaren Verbindungen (Eisen, Kalk und Magnesia) aus dem Wasser entfernt sind, was einfach auf Zusatz von etwas Natriumcarbonat und Natronlauge (1 Thl. ammoniakfreies Natronhydrat und 2 Thl. Wasser) geschieht.

Zur Vergleichung der erhaltenen Farbennuance dient eine Auflösung von 3,147 g trocknem Chlorammonium in 1 Liter

[1]) Siehe meine Qualitative Analyse S. 95.

Wasser. 50 CC. dieser Lösung werden mit Wasser zu 1 Liter verdünnt; es entspricht 1 CC. der letzteren 0,05 Milligrammen Ammoniak.

Zur Bereitung des Kaliumquecksilberjodids (Nessler's Reagens) löst man 50 g Jodkalium in 50 CC. heissem Wasser und fügt so viel von einer concentrirten heissen Quecksilberchloridlösung hinzu (20—25 g), bis ein bleibender rother Niederschlag von Quecksilberjodid entsteht. Das Filtrat versetzt man mit 300 CC. Kalilauge (1 Thl. Kalihydrat in 2 Thln. Wasser) und verdünnt mit Wasser zu 1 Liter.

Zur Bestimmung des Ammoniaks giesst man 300 CC. des zu prüfenden Wassers in einen verschliessbaren Glascylinder, fügt 2 CC. Natriumcarbonat und 1 CC. Natronlauge (von obiger Concentration) hinzu und schüttelt. Hat sich der aus Erdcarbonaten etc. bestehende Niederschlag abgesetzt, so pipettirt man 100 CC. der klaren Flüssigkeit in einen hohen und engen Glascylinder (siehe Bestimmung der salpetrigen Säure) und fügt 1 CC. der Kalium-Quecksilberjodidlösung hinzu. Wird hierdurch eine dunkel rothgelbe oder rothe Färbung hervorgerufen, so ist der Gehalt an Ammoniak zu bedeutend, man muss dann eine geringere Menge der mit Natriumcarbonat gefällten Flüssigkeit (5—50 CC.) mit destillirtem Wasser zu 100 CC. verdünnen, so dass auf Zusatz des Reagens' die Flüssigkeit nur hellgelb gefärbt wird. Im Uebrigen verfährt man, wie bei der salpetrigen Säure angegeben wurde. Man versetzt je 100 CC. destillirtes Wasser mit 0,2—2 CC. der Chlorammoniumlösung und 1 CC. Kaliumquecksilberjodid und vergleicht die erhaltenen Färbungen. (Siehe S. 253.)

Die Methode gestattet nur dann eine genaue Bestimmung des Ammoniaks, wenn dessen Menge in 100 CC. Wasser 0,005 bis 0,1 Milligramm beträgt. (Tiemann.) Bei höherem Ammoniakgehalt muss demnach vorher eine entsprechende Menge destillirtes Wasser zugefügt werden.

Eine andere Methode der Ammoniakbestimmung siehe: Analyse der Mineralwasser.

Bestimmung der organischen Substanzen [1]).

Methode von Kubel. Dieselbe beruht auf der Oxydirbarkeit der organischen Substanzen in saurer Lösung durch Kaliumpermanganat. Der Ueberschuss des hinzugefügten Chamäleons wird durch Oxalsäure zurücktitrirt [2]). Als Chamäleonlösung benutzt man eine solche, welche 0,32—0,34 g krystallisirtes Kaliumpermanganat in 1 Liter enthält. Diese wird auf 1/100 Normal-Oxalsäurelösung, welche durch Auflösen von 0,63 g reiner krystallisirter Oxalsäure in 1 Liter Wasser erhalten wurde, gestellt. Bei der Titerstellung müssen genau dieselben Verhältnisse (Verdünnung etc.), wie bei dem wirklichen Versuche eingehalten werden. Man verfährt dabei, wie folgt:

100 CC. destillirtes Wasser werden in einem ungefähr 300 CC. fassenden Kochkolben mit 5 CC. verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) versetzt und zum Kochen erhitzt. Dann lässt man aus der Bürette 3—4 CC. der Chamäleonlösung hinzufliessen, setzt das Kochen etwa 5 Minuten hindurch fort und reducirt das Chamäleon, nachdem man vorher den Kolben von der Lampe entfernt hat, mit 10 CC. 1/100 Normal-Oxalsäure. Der Ueberschuss der hinzugefügten Oxalsäure wird wieder

---

[1]) Die seitherige Bestimmungsmethode der organischen Substanzen, welche auch heute wohl noch angewendet wird, bestand darin, dass man den durch Abdampfen erhaltenen, bei 120—140° C. getrockneten und gewogenen Rückstand, zur Verflüchtigung der organischen Substanzen glühte und letztere aus der Gewichtsdifferenz berechnete. Da durch das Rothglühen die Erdcarbonate Kohlensäure verlieren, so wurde der geglühte Rückstand mit Ammoniumcarbonat befeuchtet und bei 120—140° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet. Es ist einleuchtend, dass durch das Glühen des Abdampfungsrückstandes die Zersetzung nicht allein auf Verflüchtigung der organischen Substanzen beschränkt bleibt, indem, abgesehen davon, dass gleichzeitig Ammoniumverbindungen, Nitrate etc. mitverflüchtigt werden, ein Theil des Calciumcarbonats durch Kieselsäure zersetzt wird, ferner Chlormagnesium in Magnesia und Chlorwasserstoffsäure zerfällt etc. etc.

[2]) $2 KMnO_4 + 5 C_2H_2O_4 + 3 H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2 MnSO_4 + 10 CO_2 + 8 H_2O$.

mit Chamäleon zurücktitrirt, d. h. man fügt zu der farblosen, noch warmen Flüssigkeit so viel Kaliumpermanganat, bis eine bleibende Röthung eintritt.

Bei der Berechnung ist zu berücksichtigen, dass die hinzugefügten 10 CC. Oxalsäure 6,3 Milligramme krystallisirte Oxalsäure ($C_2H_2O_4 + 2H_2O$) enthalten und diese 3,16 Milligrammen Kaliumpermanganat oder 0,8 Milligrammen (zur Oxydation der Oxalsäure zu Kohlensäure erforderlichem) Sauerstoff entsprechen.

Zur Bestimmung der organischen Substanzen in einem Wasser verfährt man nun wie bei der Titerstellung. Man verwendet zu dem Versuche ebenfalls 100 CC. des zu prüfenden Wassers. Es ist selbstverständlich, dass, wenn nach dem Hinzufügen von 3—4 CC. Chamäleon nach dem Kochen die rothe Farbe desselben verschwindet, so viel Kaliumpermanganat hinzugefügt werden muss, bis dies nicht mehr der Fall ist.

Der Mehrverbrauch von Chamäleon als zur Oxydation der angewendeten 10 CC. Oxalsäure erforderlich ist, repräsentirt also die Menge von Kaliumpermanganat, welche durch die vorhandenen organischen Substanzen zersetzt wurde.

Bezeichnet x die Anzahl CC., welche 10 CC. der Oxalsäure entsprechen, y die durch die organischen Substanzen zersetzten CC. Chamäleon, so drückt $\frac{3,16 \cdot y}{x}$ die Theile von Kaliumpermanganat und $\frac{0,8 \cdot y}{x}$ die Theile Sauerstoff aus, welche zur Oxydation der in 100000 Theilen Wasser enthaltenen organischen Substanzen erforderlich sind.

Verbrauchten z. B. 100 CC. Wasser bis zur bleibenden Röthung 7,2 CC. Chamäleon und wurde diese Flüssigkeit mit 10 CC. der Normal-Oxalsäure entfärbt und dann noch 3,5 CC. Chamäleon hinzugefügt und entsprechen ferner 10 CC. der Normal-Oxalsäure 8,5 CC. Chamäleonlösung, so sind:

$7,2 + 3,5 = 10,7$; $10,7 - 8,5 = 2,2$ CC. Chamäleon.

100000 Wasser gebrauchen demnach zur Oxydation:

$$\frac{2{,}2 \cdot 3{,}16}{8{,}5} = 0{,}8179 \text{ Theile Kaliumpermanganat}$$

entsprechend:

$$\frac{2{,}2 \cdot 0{,}8}{8{,}5} = 0{,}2070 \text{ Theile Sauerstoff}$$ [1]).

Enthält das zu untersuchende Wasser salpetrige Säure, so sind, da diese ebenfalls zersetzend auf Chamäleon einwirkt (S. 254), für jeden Theil salpetrige Säure in 100000 Theilen Wasser, 1,66 Theile Kaliumpermanganat abzuziehen. Bei einem Gehalt des Wassers an Ammoniak oder Schwefelwasserstoff dampft man dasselbe vorher auf ungefähr $^2/_3$ seines ursprünglichen Volumens ein und ersetzt vor dem Titriren das verdampfte Wasser durch destillirtes.

Methode von Schulze. Dieselbe unterscheidet sich von der Kubel'schen Methode nur dadurch, dass die Oxydation der organischen Stoffe in alkalischer Lösung bewirkt wird. Die rothe Flüssigkeit wird dann, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, wieder durch Oxalsäure entfärbt und der Ueberschuss der letzteren wieder durch Chamäleon bestimmt.

Man verfährt hierbei ähnlich wie vorhin und versetzt 100 CC. des zu prüfenden Wassers mit $^1/_2$ CC. Natronlauge (aus Natrium und Lösen von 1 Thl. Natronhydrat in 2 Thln. Wasser erhalten) und, je nach der Menge vorhandener organischer Substanz, mit 10—15 CC. Chamäleon. Die Flüssigkeit wird jetzt ungefähr 10 Minuten lang gekocht (nach welcher Zeit dieselbe noch deutlich roth gefärbt sein muss) und nach dem Erkalten bis auf 50—60° C., 5 CC. verdünnte Schwefelsäure (1 : 3) und 10 CC. der Normal-Oxalsäure hinzugefügt.

---

[1]) Kubel und Wood nehmen an, dass 5 Thl. organische Substanz durch 1 Thl. Kaliumpermanganat oxydirt werden, der Mehrverbrauch an Kaliumpermanganat in Milligrammen mit 5 multiplicirt, ergab hiernach den Gehalt an organischer Substanz in 100000 Theilen Wasser. Diese Voraussetzung ist nach den von Tiemann angestellten Versuchen nicht zutreffend. Tiemann fand, dass die absolute Gewichtsmenge der nicht flüchtigen organischen Stoffe bei verschiedenen Wassern in einem verschiedenen Verhältnisse zu der Menge des zur Oxydation der organischen Stoffe nothwendigen Kaliumpermanganats steht.

Die farblose Flüssigkeit wird dann wieder mit Chamäleon bis zur bleibenden Röthung versetzt. Die Berechnung geschieht wie vorhin.

Was nun die Zusammenstellung der gefundenen Resultate betrifft, so ist es jedenfalls am richtigsten, die Bestandtheile im unverbundenen Zustande zu berechnen, also einfach die Mengen von Chlor, Schwefelsäure, Salpetersäure, salpetriger Säure, Kieselsäure, ferner die Mengen von Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium etc. in 100000 Theilen Wasser anzugeben. Jede Combination der vorhandenen Säuren mit den Oxyden ist eine mehr oder weniger willkürliche; in Bezug hierauf will ich nur andeuten, dass man gewöhnlich das Chlor zunächst an Natrium (zu Chlornatrium) und den Rest an Kalium bindet. Bleibt hierbei noch Chlor übrig, so wird dieses als mit Calcium (zu $CaCl_2$) verbunden, angenommen. Reicht dagegen das Chlor nicht zur Bindung von Natrium und Kalium aus, so wird der Rest der Alkalien als Sulfate in Rechnung gebracht. Den Rest der Schwefelsäure, beziehungsweise die ganze Menge derselben, bindet man an Calcium (zu $CaSO_4$) und berechnet den Rest des Calciums und das Magnesium als Carbonate. Ist Salpetersäure vorhanden, so wird diese gewöhnlich zunächst an Ammoniak und der Rest an Calcium gebunden. Die salpetrige Säure würde ebenfalls an Ammoniak zu binden sein. Enthält das Wasser bestimmbare Mengen von Eisen, so wird dies als an Kohlensäure gebunden betrachtet. Die Kieselsäure wird gewöhnlich unverbunden aufgeführt.

Mineralwasser.

1) Arbeiten an der Quelle.

Man stellt zunächst die physikalischen Verhältnisse der Quelle fest, überzeugt sich vom Aussehen, Geruch und Geschmack des Wassers, ermittelt ferner die Menge desselben, welche innerhalb einer Minute dem Ausflussrohre entströmt, und bestimmt (unter Beobachtung der Lufttemperatur) den Wärmegrad des Wassers. Es ist ferner nothwendig, das Ver-

halten des Wassers gegen blaues und rothes Lackmuspapier zu prüfen und sich zu überzeugen, ob die Farbenänderung des Papiers auch beim Trocknen dieselbe bleibt. Finden sich in der Quelle oder in den Ausflussröhren schlammige Absätze oder fester Sinter vor, so werden Proben derselben in Stöpselgläsern gesammelt und zur Untersuchung mitgenommen.

Bestimmung von Schwefelwasserstoff.

Ein Gehalt an Schwefelwasserstoff lässt sich leicht an seinem Geruch oder an der Entfärbung von schwach gebläutem Jodstärkepapier erkennen, wenn man eine Portion des mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Wassers in einer nicht ganz vollgefüllten Flasche schüttelt.

Die Menge von Schwefelwasserstoff wird mit einer Jodlösung von bekanntem Gehalt bestimmt [1]). Als Jodlösung benutzt man eine solche, welche 1 g Jod (in Jodkalium gelöst), im Liter enthält. Man misst ein Quantum des Wassers ab, versetzt mit Essigsäure und frisch bereiteter, verdünnter Stärkelösung und lässt aus der Bürette, unter fortwährendem Umrühren der Flüssigkeit, tropfenweise von der Jodlösung hinzufliessen, bis die blaue Farbe der Jodstärke bleibend eintritt. Hat man auf diese Art festgestellt, wie viel Jodlösung zur Zersetzung des Schwefelwasserstoffs erforderlich ist, so ist es zweckmässig, den Versuch in der Art zu wiederholen, dass man fast die ganze Menge der zur Zersetzung nothwendigen Jodlösung in ein Becherglas giesst und mit einem gleichen Quantum Mineralwasser vermischt. Man fügt dann zu der farblosen Flüssigkeit einige Tropfen Essigsäure und etwas Stärke und lässt aus der Bürette noch so viel Jodlösung hinzu, bis Bläuung der Flüssigkeit eintritt. Es erübrigt

---

[1]) $H_2S + 2\,J = 2\,HJ + S$. Diese Zersetzung verläuft jedoch nur dann in der angegebenen Art, wenn der Gehalt an Schwefelwasserstoff 0,04 Proc. nicht übersteigt. Ist dies der Fall, so muss ein abgemessenes Quantum Wasser mit einer genügenden Menge ausgekochten destillirten Wassers versetzt werden.

nun noch festzustellen, wie viel Jodlösung nothwendig ist, um ein, dem zum Versuche angewandten, gleiches Quantum destillirten Wassers in gleicher Weise zu färben und diese Menge in Abzug zu bringen.

Bei warmen Mineralquellen kann die Schwefelbestimmung mit Jodlösung erst nach vollständigem Erkalten des Wassers vorgenommen werden. So sehr das Abkühlen, durch Einsenken der Flasche in kaltes Wasser, auch beschleunigt werden mag, so ist das Quantum Luft, welches das Mineralwasser beim Einfüllen aufnimmt, doch hinreichend, um eine gewisse Menge der Schwefelverbindung zu zersetzen. Es ist daher zweckmässig, die hierzu in Anwendung kommende Maassflasche vorher mit reinem Kohlensäuregas zu füllen und den Stopfen erst unter dem Wasserspiegel zu lüften.

Will man den Schwefelwasserstoff gewichtsanalytisch bestimmen, so versetzt man 2 Portionen des Wassers mit einer Auflösung von Chlorsilber in Natriumhyposulfit, welcher man etwas Ammoniak hinzufügt, und verschliesst die Flaschen sorgfältig mit einem Glasstopfen. Der entstandene Niederschlag wird nachher im Laboratorium filtrirt und mit Bromwasser oxydirt. In der von Bromsilber abfiltrirten Flüssigkeit wird die Schwefelsäure, nach dem Verjagen des Broms, als Baryumsulfat bestimmt (S. 2) [1]. Anstatt Brom kann zur Oxydation des Schwefelsilbers auch Königswasser angewendet werden.

Bei einem Gehalt des Mineralwassers an Schwefelwasserstoff muss man, um eine genaue Bestimmung der vorhandenen Schwefelsäure zu ermöglichen, entweder 2 Portionen desselben gleich an der Quelle auf Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure auskochen, bis es nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, oder, wenn dieses nicht angeht, die Schwefelverbindungen des Wassers auf Zusatz von Chlorcadmium in verschliessbaren Flaschen fällen. Die Schwefelsäure wird dann

---

[1]) Bestimmt man nach diesem Verfahren den Schwefelwasserstoff in der Aachener Kaiserquelle, so erhält man einen höheren Gehalt als durch Titrirung mit Jodlösung gefunden wird.

später in dem vom Schwefelcadmium erhaltenen Filtrate bestimmt.

Der durch Chlorcadmium hervorgerufene Niederschlag kann auch dazu benutzt werden, um die ganze Menge des an Wasserstoff oder Metall gebundenen Schwefels zu bestimmen. Man oxydirt denselben mit rauchender Salpetersäure und bestimmt die Schwefelsäure, nach dem Verjagen des Salpetersäure-Ueberschusses, wie gewöhnlich.

Enthält das Wasser unterschwefelige Säure, so kann diese ebenfalls in der von Schwefelcadmium abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt werden. Man fällt dann zwei neue Portionen des Wassers mit einer Auflösung von Chlorcadmium und versetzt das erwärmte Filtrat mit einer Auflösung von Silbernitrat im Ueberschuss. Der entstandene Niederschlag von Schwefelsilber [1]) und Chlorsilber wird abfiltrirt, letzteres in Ammoniak und das Schwefelsilber in Salpetersäure gelöst. In dieser Flüssigkeit wird das Silber, nachdem der Ueberschuss an Salpetersäure verdampft wurde, als Chlorsilber bestimmt. 1 Molekül Chlorsilber entspricht 1 Molekül unterschwefeliger Säure.

Bestimmung des Eisenoxyduls.

Man braucht hierzu eine Chamäleonlösung, welche ungefähr 0,6 g krystallisirtes Kaliumpermanganat im Liter enthält, und deren Titer kurz vorher bestimmt wurde, säuert etwa 500 CC. Wasser mit verdünnter Schwefelsäure an und lässt das Chamäleon bis zum Eintreten der bekannten Reaction hinzufliessen. Man stellt hierbei das Becherglas auf ein Stück weisses Papier und beobachtet die Farbe, indem man von oben durch die Flüssigkeit durchsieht. Andererseits stellt man fest, wie viel CC. Chamäleon erforderlich sind, um in einem gleichen Quantum destillirten Wassers denselben Farbenton hervorzubringen, und zieht diese von den zur Oxydation des Eisenoxyduls verbrauchten CC. Chamäleon ab.

---

[1]) $Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4$.

Diese Methode ist nicht anwendbar, wenn das zu prüfende Mineralwasser Schwefelwasserstoff enthält; in diesem Falle muss das Eisen gewichtsanalytisch bestimmt werden. (Siehe weiter unten.)

Bestimmung der Gesammtkohlensäure [1].

Man bedarf hierzu einer Lösung von 1 Thl. krystallisirtem Chlorcalcium in 5 Thln. Wasser, welcher noch 10 Thl. Ammoniak vom spec. Gewicht 0,96 hinzugefügt werden. Diese Mischung muss mehrere Wochen vor der Anwendung bereitet sein und in wohlverschlossener Flasche aufbewahrt werden. Je nach der Menge vorhandener Kohlensäure senkt man nun eine mit dem Mineralwasser gefüllte Maassflasche von 200 bis 1000 CC. Inhalt möglichst tief unter den Wasserspiegel und saugt mit Hülfe eines Kautschukschlauches das Wasser aus der Flasche heraus, wodurch dieselbe mit Wasser aus der Tiefe angefüllt wird. Den Inhalt giesst man in eine zweite zum Transport bestimmte Flasche, in welcher sich eine zur Bindung der Kohlensäure genügende Menge der klaren Chlorcalciumlösung befindet, und spült die Maassflasche mehrmals mit kleinen Mengen ausgekochten destillirten Wassers aus. Auf gleiche Art werden nun mehrere solcher Flaschen gefüllt, und sorgfältig verkorkt, was am Besten durch mit Blattkautschuk überzogene Korke geschieht, die vorher mit destillirtem Wasser befeuchtet werden (Bunsen).

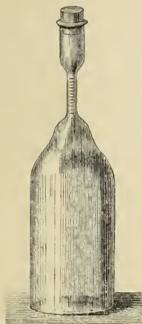
Bestimmung des specifischen Gewichts.

Bei gasreichen Mineralwassern ist es zweckmässig, die Bestimmung des spec. Gewichts an der Quelle vorzubereiten. Man bedient sich hierzu der von Fresenius vorgeschlagenen, 200—400 CC. haltenden Flaschen (Fig. 36). Der Hals der

---

[1]) In Betreff der Analyse der in dem Wasser enthaltenen absorbirten und spontanen Gase verweise ich auf die „Gasometrischen Methoden" von Robert Bunsen.

Fig. 36.



Flasche ist zu einer 50 mm langen und 5—6 mm weiten Röhre ausgezogen, an welcher eine Millimeterscala eingeätzt ist. Der Ausfluss ist rund und kann mit einem Kautschukstopfen luftdicht verschlossen werden. Um die Flasche zu füllen, verschliesst man dieselbe mit dem Daumen, taucht sie möglichst tief unter den Wasserspiegel und lässt so viel Wasser einfliessen, dass die Flasche bis ungefähr in die Mitte des Halses, gefüllt ist. Man schliesst dann die Oeffnung mit dem Daumen, nimmt die Flasche aus der Quelle heraus und verstopft dieselbe sofort mit dem Kautschukstopfen, welcher zur Vorsicht mit einem Bindfaden überbunden wird.

Füllen der Flaschen.

Zum Transportiren des zur Untersuchung im Laboratorium bestimmten Mineralwassers kann man sich gewöhnlicher Wein- oder Mineralwasserflaschen bedienen. Man senkt dieselben möglichst tief unter den Wasserspiegel, lässt das Wasser wieder ausfliessen und füllt wieder. Die Flaschen werden durch gute, mit Blattkautschuk überzogene Korke verstopft, das über den Hals der Flasche hervorragende Ende des Korks abgeschnitten und nach dem Abtrocknen versiegelt.

Um die in geringer Menge in dem Wasser enthaltenen Körper bestimmen zu können, füllt man ausserdem noch einige grosse Korbflaschen (Schwefelsäureballons) mit Wasser an.

2) Ausführung der Analyse.

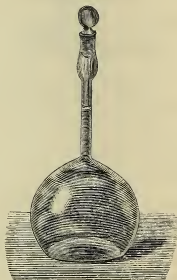
Bestimmung des specifischen Gewichts.

Hat man diese bereits an der Quelle vorbereitet, so stellt man die betreffende Flasche mit einer anderen, mit destillirtem Wasser gefüllten und verkorkten Flasche, mindestens 12 Stun-

den lang in einem Raume zusammen, so dass die Temperatur beider Flüssigkeiten eine gleiche wird. Dann notirt man den Stand der in der ersteren Flasche befindlichen Flüssigkeit und bestimmt ihr Gewicht. Die Flasche wird dann entleert, mit destillirtem Wasser aus der zweiten Flasche ausgespült und bis zu derselben Marke wie vorhin angefüllt. Hat man auch das Gewicht der mit destillirtem Wasser gefüllten Flasche bestimmt, so erübrigt es nur noch, das Gewicht der leeren Flasche festzustellen, zu welchem Zwecke dieselbe mit Alkohol und Aether ausgespült und vollkommen getrocknet wird.

Es ist selbstverständlich, dass die mit Mineralwasser oder destillirtem Wasser gefüllte Flasche nicht eher auf die Wage gesetzt wird, bis sie äusserlich sorgfältig mit Fliesspapier abgetrocknet und gereinigt wurde.

Fig. 37.



War eine Vorbereitung der specifischen Gewichtsbestimmung an der Quelle nicht erforderlich, so nimmt man dieselbe mit Hülfe eines gewöhnlichen Piknometers (Fig. 37) vor und benutzt hierzu das Wasser aus einer der an der Quelle gefüllten Flaschen.

Bestimmung der Gesammtkohlensäure.

Man benutzt hierzu den an der Quelle durch Chlorcalciumlösung hervorgerufenen Niederschlag. Ist zwischen der Fällung an der Quelle und der Analyse eine genügende Zeit verstrichen, so dass der ursprünglich amorphe Niederschlag krystallinisch geworden ist, so kann die Filtration (durch ein Faltenfilter) direct geschehen, während sonst die Flaschen eine Zeit lang im Wasserbade erwärmt werden müssen. Es werden dann die Korke nur lose aufgesetzt, so dass die Flasche durch den beim Erwärmen entstehenden Druck nicht gesprengt wird. Den Niederschlag spült man in ein Kochfläschchen und bestimmt die Kohlensäure nach S. 25.

Da zur Fällung der Kohlensäure an der Quelle ein gemessenes Quantum Wasser benutzt wurde, so ist bei der Berechnung der in dem Wasser enthaltenen Kohlensäure das specifische Gewicht des Wassers zu berücksichtigen. Um das absolute Gewicht des Wassers zu finden, braucht man nur das angewandte Volumen, in CC. ausgedrückt, mit dem specifischen Gewicht zu multipliciren.

Directe Bestimmung der freien und gebundenen Kohlensäure.

W. Borchers [1]) hat den von mir zur Bestimmung der Kohlensäure angegebenen Apparat (S. 28) zur directen Bestimmung der freien und gebundenen Kohlensäure vorgeschlagen und benutzt Borchers an Stelle des in Fig. 3 abgebildeten Zersetzungskolbens einen Erlenmeyer'schen Kolben von möglichst geringem Durchmesser im Querschnitt, welcher bis zur halben Höhe ungefähr 300 CC. Wasser fasst. Der Inhalt des Kolbens bis zur gedachten Höhe wird mit einem Theilstrich markirt. Um beim Füllen des Kolbens mit dem zu untersuchenden Wasser keinen Verlust an Kohlensäure zu erleiden, verschliesst man die das Wasser enthaltende (vorher mit Eis gut abgekühlte) Flasche mit einem zweimal durchbohrten Gummistopfen, welcher mit zwei Glasröhren versehen ist, wovon die eine, unter einem spitzen Winkel umgebogene Röhre, bis auf den Boden der Flasche, und die zweite, unter einem stumpfen Winkel umgebogene Röhre, bis unterhalb des Stopfens reicht. Man kann nun, durch Umkehren der Flasche, den Kolben bis zur Marke füllen, ohne dass ein Verlust an Kohlensäure entsteht. Um den Gang der Zersetzung besser beurtheilen zu können, schaltet man hinter der mit Schwefelsäure gefüllten Röhre, an Stelle der Natronkalkröhre, einen Liebig'schen, mit Kalilauge gefüllten Apparat ein (S. 307) und verbindet diesen mit einer, mit Natronkalk gefüllten Uförmigen Röhre. Hat man den Kolben mit dem zu untersuchenden Wasser gefüllt, so setzt man denselben ohne Verzug

[1]) Journ. für pract. Chem. **17**, 353.

mit den übrigen Theilen des Apparates in Verbindung, erhitzt den Inhalt ganz allmälich bis zum Kochen und setzt das Kochen so lange fort, bis die im Liebig'schen Apparate befindliche Flüssigkeit anfängt zurückzusteigen. Alsdann leitet man, unter fortwährendem Erhitzen der Flüssigkeit, etwa 1 Liter kohlensäurefreie Luft (S. 231) durch dieselbe, unterbricht dann den Luftstrom und kocht wieder bis zum Zurücksteigen der Kalilauge. Ist das zu untersuchende Wasser reich an Natriumhydrocarbonat, so muss das Einleiten von Luft und nachheriges Kochen der Flüssigkeit mehrmals wiederholt werden, da dieses Salz sich nur allmälich zu Natriumcarbonat umsetzt. Schliesslich bestimmt man die Gewichtszunahme des Kaliapparates und der Natronkalkröhre. Die Differenz zwischen beiden Gewichten drückt den Gehalt an freier, d. h. wirklich freier und sogenannter halbgebundener (in den Hydrocarbonaten enthaltener) Kohlensäure aus.

Zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure verbindet man die gewogenen Apparate neuerdings mit der mit Schwefelsäure gefüllten Röhre und zersetzt die Carbonate auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure. Man verfährt hierbei genau, wie zur Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten angegeben wurde (S. 25).

Bestimmung der Gesammtmenge der festen Bestandtheile.

Man tarirt eine der an der Quelle gefüllten Flaschen und dampft den Inhalt in einer gewogenen Platinschale im Wasserbade ein. Bei gasreichen Wassern muss das erste Erhitzen mit einiger Vorsicht geschehen; es ist dann zweckmässig, die Schale nach dem jedesmaligen Einfüllen mit einem Uhrglas zu bedecken, bis keine Kohlensäurebläschen mehr aufsteigen. Die leere Flasche wird einige Male mit destillirtem Wasser ausgespült und zurückgewogen. Der beim Verdampfen des Wassers in der Platinschale bleibende Rückstand wird in einem Oelbade bei 160° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Führt man die gewogenen Salze in Sulfate über (durch

Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure und Glühen auf Zusatz von Ammoniumcarbonat (S. 31), so kann das erhaltene Gewicht als eine Controle der ausgeführten Analyse benutzt werden. Es muss nämlich dieses mit dem Gewicht übereinstimmen, welches man erhält, wenn man die gefundenen Metalle (Kalium, Natrium, Calcium etc., mit Ausnahme des Eisens) auf Sulfate berechnet und hiervon die Menge des gefundenen Eisenoxyds, Kieselsäure und Phosphorsäure abzieht.

Bestimmung der Schwefelsäure.

Je nach der Menge der vorhandenen Sulfate (welche man vorher durch eine qualitative Probe annähernd ermittelt) verwendet man hierzu den Inhalt einer oder mehrerer Flaschen. In letzterem Falle wird das Wasser vor der Fällung mit Chlorbaryum auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure durch Eindampfen concentrirt. In Betreff der Bestimmung der Schwefelsäure in schwefelwasserstoffhaltigen Mineralwassern siehe S. 262.

Bestimmung des Chlors.

Dieselbe wird nach S. 248 ausgeführt.

Enthält das Mineralwasser Brom oder Jod, so gehen dieselben in den Chlorsilber-Niederschlag über und müssen nachher in Abzug gebracht werden.

Bestimmung von Brom, Jod, Fluor und Bor.

Da diese Körper nur in ganz geringer Menge vorzukommen pflegen und zur Bestimmung derselben ein grösseres Quantum Wasser verdampft werden muss, so kann dieselbe zweckmässig in einer und derselben Wassermenge ausgeführt werden. Man verdampft den Inhalt eines an der Quelle gefüllten grossen Ballons, indem man dafür Sorge trägt, dass das Wasser durch successiven Zusatz von Natriumcarbonat fortwährend schwach alkalisch reagirt. Letzteres ist indess nicht erforderlich, wenn das Wasser zu der Klasse der alkalischen Mineralwasser gehört. Den erhaltenen Rückstand

digerirt man wiederholt mit grösseren Mengen von destillirtem Wasser und bringt den in Wasser unlöslichen Theil auf ein Filter. Derselbe enthält, neben den Carbonaten und Sulfaten der alkalischen Erden und Magnesia, Eisenoxyd, Manganoxyd, Kieselsäure etc., die ganze Menge von Fluor als Fluorcalcium. Man behandelt denselben mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, um die Erdcarbonate sowie Eisenoxyd, Manganoxyd etc., in Lösung zu bringen, und schmilzt den Rückstand (aus den Erdsulfaten, Fluorcalcium und Kieselsäure bestehend) im Platintiegel mit Natriumcarbonat. Der wässerige Auszug der Schmelze enthält neben Natriumsilicat alles Fluor als Fluornatrium, während die alkalischen Erden als Carbonate ungelöst zurückbleiben. Zur Abscheidung der Kieselsäure und Bestimmung des Fluors als Fluorcalcium verfährt man genau, wie S. 129 angegeben wurde.

Die durch Digeriren des Abdampfungsrückstandes erhaltene wässerige Lösung (Filtrat von den Carbonaten und Sulfaten der alkalischen Erden etc.) wird zur Bestimmung von Bor, Jod und Brom in drei gewogene Portionen getheilt. Den einen Theil versetzt man zur Bestimmung der Borsäure mit Chlorwasserstoffsäure bis zur sauren Reaction, fügt ungefähr 1 g Chlormagnesium und etwas Chlorammonium hinzu und übersättigt dann mit Ammoniumcarbonat. Die Flüssigkeit wird in einer Platinschale zur Trockne verdampft, man fügt während des Eindampfens von Zeit zu Zeit Ammoniak hinzu, so dass die Flüssigkeit stets alkalisch reagirt, und glüht schliesslich den aus Borsäure, Chlormagnesium und Magnesia bestehenden Rückstand. Derselbe wird mehrmals mit heissem Wasser extrahirt und das Filtrat nochmals (um die letzten Reste von Borsäure zu erhalten) auf Zusatz von Chlormagnesium, Chlorammonium und Ammoniak zur Trockne gebracht. Der jetzt erhaltene Rückstand wird, nachdem er wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen und gut ausgewaschen wurde, mit dem ersten, ebenfalls vollkommen ausgewaschenen Rückstand in einen gewogenen Platintiegel gebracht, mehrmals auf Zusatz von wenig Wasser eingedampft und schliesslich geglüht und gewogen. Man verwendet nun zunächst einen geringen

Theil des Gemenges zur qualitativen Probe auf Borsäure, indem man eine Spur davon am Platindraht mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet und die Flammenreaction anstellt. Ist Borsäure vorhanden, so theilt man den zurückgewogenen Rückstand in zwei Theile, den einen, grösseren Theil löst man in kalter Salpetersäure und fällt das Chlor als Chlorsilber, während man den anderen Theil in Chlorwasserstoffsäure löst und die Magnesia als Magnesiumpyrophosphat bestimmt (S. 3). (Bunsen.)

Bezeichnet:

A das Gewicht des aus Borsäure, Chlormagnesium und Magnesia bestehenden Gemenges,

B das Gewicht des erhaltenen Chlorsilbers,

C das Gewicht des erhaltenen Magnesiumpyrophosphats,

x die gesuchte Menge Borsäure,

so ist:

$$x = A - \frac{Cl - O}{AgCl} \cdot B - \frac{2MgO}{Mg_2P_2O_7} \cdot C$$

oder $x = A - 0{,}19142 . B - 0{,}36037 . C$.

Zur Bestimmung des Jods in dem zweiten Theil der wässerigen Lösung lassen sich verschiedene Wege einschlagen. Ist die Menge desselben einigermaassen bedeutend, so schlägt man es als Jodpalladium (PdJ_2) nieder. Man säuert die Flüssigkeit schwach mit Chlorwasserstoffsäure an und verfährt nach S. 131.

Bei geringen Mengen von Jod sind folgende Methoden zweckmässiger. Man scheidet das Jod, nachdem man die Flüssigkeit schwach mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert hat, durch einige Tropfen einer Lösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäure oder durch rauchende Salpetersäure aus und schüttelt die Flüssigkeit längere Zeit in einem verschliessbaren Glase mit Schwefelkohlenstoff. Ist alles Jod in Schwefelkohlenstoff übergegangen, so giesst man die überstehende Flüssigkeit ab, wäscht die Schwefelkohlenstofflösung aus und spült dieselbe in ein kleines Stöpselglas. Man lässt nun tropfenweise und unter jedesmaligem Umschütteln eine sehr verdünnte Auflösung von Natriumhyposulfit hinzufliessen, bis

die violette Färbung der Flüssigkeit eben verschwindet. Den Titer des Natriumhyposulfits bestimmt man auf gleiche Weise, indem man wenige Cubikcentimeter Jodlösung von bekanntem Gehalt (etwa $^1/_{100}$ Normallösung mit 1,2653 g Jod im Liter) mit Schwefelkohlenstoff schüttelt und diese Lösung mit Natriumhyposulfit entfärbt.

Bunsen wendet zur Ausscheidung und gleichzeitigen Bestimmung des Jods Chlorwasser von bekanntem Chlorgehalt an. Zur Bestimmung von geringen Mengen von Jod wird das bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Chlorwasser mit der 20fachen Menge und zur Bestimmung grösserer Jodmengen mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt. Der Titer dieser Flüssigkeit kann auf die Art bestimmt werden, dass man ein abgemessenes Quantum derselben (von dem verdünnten Chlorwasser 100—150 CC. und von dem concentrirteren etwa 40 CC.) in Jodkalium einfliessen lässt und das ausgeschiedene Jod mit Natriumhyposulfit bestimmt (S. 83).

Man versetzt nun die mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerte Flüssigkeit mit soviel Chloroform, dass nach dem Schütteln (in einem Stöpselglase) einige CC. des letzteren ungelöst bleiben und lässt aus der Bürette tropfenweise Chlorwasser hinzufliessen, indem man die Flüssigkeit nach jedesmaligem Zusatz stark umschüttelt. Es wird dies so lange fortgesetzt, bis die violette Farbe des Chloroforms eben verschwunden oder die von ausgeschiedenem Brom hervorgerufene gelbliche Färbung eingetreten ist.

Bei Anwendung von Palladiumnitrat zur Fällung des Jods als Palladiumjodür kann die filtrirte Flüssigkeit auch zur Bestimmung von Brom benutzt werden; es ist jedoch dann nothwendig, vorher das Chlor fast vollständig zu entfernen. Man versetzt mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction, verdampft im Wasserbade bis fast zur Trockene und extrahirt den Rückstand wiederholt mit warmem, absolutem Alkohol. Die alkoholische Lösung enthält die ganze Menge von Brom (an Kalium oder Natrium gebunden) neben geringen Mengen von Chloralkalien. Der Alkohol wird durch Eindampfen der mit einigen Tropfen Natronlauge versetzten Flüssigkeit ent-

fernt und Chlor und Brom, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, auf Zusatz von Silbernitrat gefällt. Das Brom lässt sich nun leicht aus dem Gewichtsverlust bestimmen, welcher entsteht, wenn man den in einer Kugelröhre gewogenen Niederschlag in einem Strom von Chlorgas erhitzt, bis keine Abnahme des Gewichts mehr erfolgt und alles Brom durch Chlor substituirt ist.

Das Brom kann ebenfalls in derselben Flüssigkeit bestimmt werden, wenn das Jod vorher durch reine Untersalpetersäure und Schwefelsäure ohne Zusatz von Salpetersäure ausgeschieden wird. Es ist dann das Brom in der von Schwefelkohlenstoff abgegossenen Flüssigkeit enthalten. Die Bestimmung desselben neben Chlor geschieht wie vorhin.

Bunsen bedient sich zur Bestimmung desselben ebenfalls des titrirten Chlorwassers. Zu diesem Zwecke wird die mit Chlorwasserstoffsäure fast neutralisirte dritte Portion der Lösung (siehe oben) in einer weissen Porzellanschale kochend, bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft, dann mit Chlorwasserstoffsäure schwach sauer gemacht und nun zu der kochenden Flüssigkeit tropfenweise Chlorwasser aus einer dicht über dem Niveau der Flüssigkeit befindlichen Gay-Lussac'schen Bürette hinzugelassen. Es werden hierdurch sowohl Brom wie Jod ausgeschieden, welche die Flüssigkeit gelb färben und durch anhaltendes Kochen verflüchtigt werden. Sobald also die Flüssigkeit wieder farblos geworden ist, fügt man eine neue Menge von Chlorwasser hinzu und setzt dies fort, bis der nächste Tropfen desselben keine Färbung der Flüssigkeit mehr bewirkt.

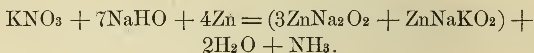
Die Quantität von Brom ergibt sich, wenn man von den verbrauchten CC. Chlorwasser die dem Jod entsprechenden CC. in Abzug bringt und den Rest der CC. Chlorwasser auf Brom berechnet.

Ist die ursprüngliche Flüssigkeit von gelösten organischen Substanzen gefärbt, so wird dieselbe auf Zusatz von Natronhydrat in einer Platinschale abgedampft und der Rückstand im Silbertiegel geglüht.

Bestimmung der Salpetersäure.

Die Bestimmung wird nach S. 249 ausgeführt.

Es lässt sich auch die Bestimmung der Salpetersäure mit der des Ammoniaks vereinigen. Man benutzt dann den nach der Austreibung des Ammoniaks durch Natron- oder Kalilauge in der Retorte bleibenden Rückstand (siehe weiter unten) und führt die Salpetersäure durch Erwärmen mit Zink in Ammoniak über:



$$KNO_3 + 7NaHO + 4Zn = (3ZnNa_2O_2 + ZnNaKO_2) + 2H_2O + NH_3.$$

Der Inhalt der Retorte wird dann noch weiter durch Eindampfen concentrirt, die Zersetzung durch Zinkpulver eingeleitet und das Gasgemisch von Ammoniak und Wasserstoff in einer Vorlage mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgenommen. (Siehe S. 33.) (Bunsen wendet statt des Zinkpulvers 4—6 Zink-Eisenspiralen an, welche man durch Umwickeln eines Glasstabes mit aufeinandergelegten Zink- und Eisenstreifen erhält. Dieselben werden vor der Anwendung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und dann mit Wasser gereinigt.) Nach 12 Stunden erhitzt man den Inhalt der Retorte im Wasserbade, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet, verdünnt dann mit destillirtem Wasser und setzt das Erhitzen über freiem Feuer fort, bis die Hälfte des Retorteninhaltes überdestillirt ist.

Wie bereits S. 33 angedeutet wurde, kann man das Ammoniak auch in eine abgemessene Menge von Normal-Oxalsäure leiten, (wozu sich in diesem Falle $^1/_{100}$ Normalsäure eignet) und die nicht neutralisirte Säure mit Ammoniak oder Natronlauge zurücktitriren. (Siehe auch S. 315.)

Bezeichnet in diesem Falle:

t die Anzahl der zum Versuche angewendeten CC. Oxalsäure,

a das Gewicht der in einem CC. enthaltenen Säure $(C_2H_2O_4 + 2H_2O)$,

t_1 die nach der Destillation in der Vorlage enthaltenen CC. nicht neutralisirter Säure,
so enthält das Wasser:

$$\frac{N_2O_5}{C_2H_2O_4 + 2H_2O} \; a \; (t - t_1) \text{ g Salpetersäure.}$$

Bestimmung des Ammoniaks.

Man verwendet hierzu 1000—2000 g Wasser, welche vorher entweder in der Retorte selbst oder in einer Porzellanschale, auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure bis auf einen geringen Rest concentrirt werden. Im Uebrigen verfährt man wie S. 31 angegeben wurde.

Bestimmung von Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium, Eisen, Mangan, Thonerde, Phosphorsäure und Kieselsäure (organischer Substanz).

Man verdampft etwa 5000 g Wasser[1]) auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure in einer Platinschale zur Trockne, indem man hierbei die oben angedeuteten Vorsichtsmaassregeln nicht ausser Acht lässt. (Siehe Bestimmung der festen Bestandtheile.) Da beim längeren Stehen der Flaschen leicht etwas Calciumcarbonat, bei Eisenhaltigen Wassern auch Eisenoxyd ausgeschieden sein kann, so ist es nothwendig, die entleerten Flaschen zuerst mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und dann mit Wasser auszuspülen.

Der vollständig trockne Rückstand, welchen man zur Abscheidung der Kieselsäure bei 120° C. weiter erhitzen kann, wird mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, im Wasserbade schwach erwärmt und in Wasser gelöst. Es bleibt hierbei die Kieselsäure zurück, welche abfiltrirt, ausgewaschen und nach dem Trocknen geglüht und gewogen wird (S. 137). Ist

---

[1]) Die Menge des abzudampfenden Wassers richtet sich übrigens nach dem Gehalt an festen Bestandtheilen, so dass man bald mehr, bald weniger Wasser hierzu anwenden kann.

dieselbe von beigemengten organischen Stoffen gefärbt, so zieht man den Niederschlag vor dem Glühen mit reinem Alkohol und Aether aus. Der beim Verdunsten derselben bleibende Rückstand wird gewogen und als „organische Substanzen" in Rechnung gebracht [1]).

Die Kieselsäure ist durch Behandeln mit Fluorwasserstoffsäure oder Fluorammonium auf ihre Reinheit zu prüfen (S. 138) und event. der hier bleibende, Spuren von Baryum- oder Strontiumsulfat (Titansäure) enthaltende Rückstand in Lösung zu bringen und der übrigen Flüssigkeit hinzuzufügen.

Das von Kieselsäure erhaltene Filtrat erwärmt man auf Zusatz von Salpetersäure und fällt Thonerde, Eisenoxyd und Phosphorsäure (am Besten in einer Platinschale) mit Ammoniak. Der Niederschlag (I) wird unvollständig mit heissem Wasser ausgewaschen, dann wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst, wobei gewöhnlich ein Rest von Kieselsäure ungelöst zurückbleibt (siehe S. 139), und die Fällung von Thonerde etc. in der von Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit mit Ammoniak wiederholt. Die Trennung von Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure kann nach der Methode von Berzelius bewirkt werden. Man schmilzt den Niederschlag mit der sechsfachen Menge eines Gemisches von 6 Thln. Natriumcarbonat und 1½ Thln. Kieselsäure im Platintiegel und laugt die Schmelze mit Wasser aus. Der wässerige Auszug enthält neben Kieselsäure und überschüssigem Natriumcarbonat sämmtliche Phosphorsäure an Natrium gebunden. Zur Abscheidung der Kieselsäure erwärmt man die Flüssigkeit mit Ammoniumcarbonat und scheidet im Filtrate den Rest derselben durch Eindampfen der mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Lösung in einer Platinschale ab. In der wässerigen Lösung des Rückstandes wird die Phosphorsäure, nachdem die geringe Menge Kieselsäure abfiltrirt wurde, mit Chlormagnesiumlösung gefällt (S. 16).

Nach Abscheidung der Phosphorsäure wird der in Wasser

---

[1]) Ueber die Bestimmung der organischen Substanzen durch Glühen des Abdampfungsrückstandes, siehe S. 257 Anmerkung.

unlösliche Theil der erhaltenen Schmelze zur Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde mit starker Chlorwasserstoffsäure digerirt und die Kieselsäure durch Eindampfen abgeschieden. Das erhaltene Filtrat fällt man mit einem Ueberschuss von reiner (Thonerdefreier) Kalilauge und verfährt überhaupt nach S. 99.

Die von dem Niederschlage I abfiltrirte Flüssigkeit bringt man in einen Becherkolben von geeigneter Grösse und fällt das Mangan durch Schwefelammonium in geringem Ueberschuss (Niederschlag II). Um bei dem Stehenlassen der Flüssigkeit eine Ausscheidung von Calciumcarbonat zu vermeiden, füllt man den Kolben mit ausgekochtem Wasser an und verstopft denselben. Das abfiltrirte Schwefelmangan kann indess immer noch geringe Mengen von Calciumcarbonat enthalten. Man löst es daher in Essigsäure (wobei etwa vorhandenes Zink, Kobalt und Nickel zurückbleiben; S. 225), und wiederholt die Fällung wie vorhin. Das erhaltene Filtrat wird dem Uebrigen hinzugefügt.

Zur Trennung der übrigen Körper wird vorerst die vom Schwefelmangan (Niederschlag II) abfiltrirte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und so lange erwärmt, bis dieselbe nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht. Der Schwefel wird abfiltrirt und das Filtrat nach der Neutralisation durch Ammoniak mit Ammoniumoxalat im Ueberschuss versetzt. Hat sich das Calciumoxalat abgesetzt, so wird dasselbe abfiltrirt, ausgewaschen und nach dem Lösen in Chlorwasserstoffsäure neuerdings auf Zusatz von Ammoniak und etwas Ammoniumoxalat gefällt (Niederschlag III). Das Calciumoxalat wird durch Glühen entweder in Carbonat oder Calciumoxyd übergeführt und gewogen (S. 1).

Bei Gegenwart von Baryum und Strontium gehen diese in den Kalkniederschlag über. Derselbe kann ausserdem noch geringe Mengen von Magnesia enthalten. Zur Bestimmung dieser Körper erhitzt man den gewogenen Niederschlag im Platintiegel mit Salpetersäure, bis eine klare Lösung entsteht und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand enthält die Erden als Nitrate. Man erwärmt denselben mit

einer möglichst geringen Quantität von absolutem Alkohol und filtrirt nach 24stündigem Stehen die unlöslichen Nitrate von Baryum und Strontium ab. Das Filtrat enthält Calcium- und Magnesiumnitrat. Dasselbe wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in Chlorwasserstoffsäure gelöst und, nachdem man wieder abgedampft und in Wasser gelöst hat, der Kalk als Calciumoxalat gefällt. Zur Abscheidung der Magnesia wird die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft, die Ammoniumsalze durch schwaches Glühen entfernt und die Magnesia in der mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten wässerigen Lösung des Rückstandes gefällt (S. 3).

Baryum- und Strontiumnitrat werden auf dem Filter in heissem Wasser gelöst, die Flüssigkeit in einem gewogenen Platintiegel zur Trockne verdampft und der Rückstand bei 140° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. Um dieselben zu trennen, führt man die Nitrate durch starkes Glühen über dem Gebläse zuerst in Oxyde und dann, durch Lösen der letzteren in Chlorwasserstoffsäure, in Chloride über. Man verdampft die Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol, wobei Chlorbaryum ungelöst zurückbleibt. Dasselbe wird durch Filtration von dem Chlorstrontium getrennt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen, dann auf dem Filter in heissem Wasser gelöst und durch Eindampfen in einem gewogenen Platintiegel auf Zusatz von wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure in Baryumsulfat übergeführt.

Das in Lösung befindliche Chlorstrontium wird auf gleiche Art in Sulfat übergeführt, nachdem der Alkohol vorher durch Abdampfen entfernt wurde.

Die vom Calciumoxalat (Niederschlag III) abfiltrirte Flüssigkeit enthält die Magnesia nebst geringen Mengen von Kalk. Man bringt das Filtrat in einer Platinschale zur Trockne, entfernt die Ammoniumsalze durch schwaches Glühen und löst den Rückstand in verdünnter Chlorwasserstoffsäure. In dieser Auflösung wird die Magnesia als Ammonium-Magnesiumphosphat gefällt (S. 3). Um den in dem Magnesiumpyrophosphat enthaltenen Kalk zu gewinnen, löst man den gewogenen Nieder-

schlag in starker Chlorwasserstoffsäure, fällt mit Ammoniak, und löst wieder in Essigsäure. Aus dieser Auflösung wird der Kalk durch Ammoniumoxalat gefällt.

Bestimmung von Kalium und Natrium.

Bei Kochsalzreichen Mineralwassern reicht für diese Bestimmung der Inhalt einer oder zweier Flaschen aus, während im anderen Falle ein grösseres Quantum Wasser verarbeitet werden muss. Dasselbe wird in einer Porzellanschale durch Eindampfen concentrirt und kochend mit einem Ueberschuss von Barytwasser gefällt. Das Filtrat wird in einer Platinschale verdampft, der Rückstand in möglichst wenig Wasser gelöst und das Filtrat mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat gefällt. Die von Baryumcarbonat abfiltrirte Flüssigkeit verdampft man in einer Platinschale, entfernt die Ammoniumsalze durch schwaches Glühen und versetzt die wässerige Lösung des Rückstandes wieder mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat. Erhält man hierdurch noch einen Niederschlag von Baryumcarbonat, so behandelt man das Filtrat wieder wie vorhin und setzt das Eindampfen und Fällen so lange fort, als durch Ammoniak resp. Ammoniumcarbonat noch eine Fällung entsteht. Den schliesslich erhaltenen, von Ammoniumsalzen befreiten Rückstand löst man in Wasser und digerirt die Lösung, um die letzten Reste von Magnesia zu fällen, in einer Platinschale zwei Stunden hindurch mit etwas frisch gefälltem Quecksilberoxyd. Das Filtrat wird in einer Platinschale verdampft und zur Verjagung der geringen Menge von Quecksilberchlorid, schwach erhitzt. Den Rückstand löst man in wenig Wasser, verdampft das Filtrat in einem gewogenen Platintiegel auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure zur Trockne und erhitzt den vollständig trocknen Rückstand in dem gut verschlossenen Tiegel bis zur schwachen Rothgluth. Kali und Natron werden nach S. 36 getrennt.

Die erhaltenen Chloralkalien sind stets noch durch geringe Mengen von Chlormagnesium verunreinigt, ferner enthalten dieselben alles Lithium als Chlorlithium.

Um das Chlormagnesium zu bestimmen, dampft man die von Kaliumplatinchlorid abfiltrirte Flüssigkeit, zur Verjagung des Alkohols, im Wasserbade ab und spült den Rückstand in einen langhalsigen Glaskolben. Nachdem man durch Kochen der Flüssigkeit die Luft in dem Kolben verdrängt hat, setzt man denselben mit einem Wasserstoffapparat in Verbindung und erwärmt. Hierdurch wird sowohl das überschüssig zugefügte Platinchlorid als das in Lösung befindliche Natriumplatinchlorid unter Abscheidung von metallischem Platin zersetzt. Sobald die Flüssigkeit farblos geworden ist, filtrirt man das Platin ab und fällt in dem Filtrate die Magnesia wie gewöhnlich. Das erhaltene Magnesiumpyrophosphat wird auf Chlormagnesium ($MgCl_2$) berechnet und von den gewogenen Chloralkalien abgezogen (Laspeyres).

Zur Bestimmung der Alkalien kann man auch Kalk und Magnesia als Oxalate abscheiden und im Filtrate die Alkalien bestimmen. (Siehe S. 38.)

Die Bestimmung des Lithiums siehe weiter unten.

Directe Bestimmung des Natriumcarbonats.

Bei der Analyse alkalischer Mineralwasser zieht man es häufig vor, die Menge des darin gelöst enthaltenen Natriumcarbonats direct zu bestimmen. Zu diesem Zwecke kocht man, je nach der Menge Natriumcarbonat, 100—300 g Wasser längere Zeit in einer Platinschale und filtrirt die ausgeschiedenen Erdcarbonate etc. ab. Der Niederschlag wird mit Wasser vollständig ausgewaschen und das Filtrat in zwei Hälften getheilt. Die eine Hälfte dampft man auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure ab und bestimmt in dem, von Chlorwasserstoffsäure vollständig befreiten Rückstand das Chlor wie gewöhnlich. Um aus dem erhaltenen Chlorsilber das Natriumcarbonat berechnen zu können, muss man von dem erhaltenen Gewicht die Menge Chlorsilber in Abzug bringen, welche dem im Wasser enthaltenen Chlornatrium entspricht. (Siehe Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure.) Dann ist zu berücksichtigen, dass bei Gegenwart von Brom-, Jod- und Schwefel-

verbindungen diese ebenfalls in Chlornatrium übergeführt werden und eine dem Brom-, Jod- und Schwefelnatrium entsprechende Menge von Chlorsilber abzuziehen ist. Endlich geht noch stets etwas Magnesia als Magnesium-Natriumcarbonat in das Filtrat über, welches zu Chlormagnesium umgesetzt wird. Um letzteres zu bestimmen, fällt man in der zweiten Hälfte des oben erhaltenen Filtrats die Magnesia wie gewöhnlich und berechnet aus dem Magnesiumpyrophosphat die demselben entsprechende Menge von Chlorsilber. Die schliesslich übrig bleibende Menge von Chlorsilber ist auf Natriumcarbonat zu berechnen.

Bestimmung des Lithiums und Nachweisung von Cäsium und Rubidium.

Gewöhnlich enthalten die Mineralwasser nur geringe Mengen von Lithiumverbindungen, so dass man zu deren Bestimmung grössere Mengen von Wasser abdampfen muss. Ist zur Bestimmung von Kali und Natron ein bedeutenderes Quantum Wasser verwandt worden, so kann das Lithium gleichzeitig mit diesen bestimmt werden. Man dampft die von dem ausgeschiedenen metallischen Platin abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne, extrahirt den Rückstand von Chlornatrium und Chlorlithium mit Aether-Alkohol und verfährt, wie weiter unten angegeben.

Verwendet man zur Lithiumbestimmung ein besonderes Quantum Wasser, so kann mit dieser gleichzeitig der Nachweis von Rubidium und Cäsium geführt werden. Zur Abscheidung der Erdcarbonate, des Eisenoxyds, Manganoxyds etc., verfährt man, wie bei der Bestimmung von Brom, Jod, Fluor und Bor (S. 269) angegeben wurde, und verdampft den Inhalt auf Zusatz von Natriumcarbonat zur Trockne. Der erhaltene Rückstand wird wiederholt mit Wasser extrahirt und das Filtrat, nachdem es durch Eindampfen concentrirt und mit Chlorwasserstoffsäure schwach angesäuert wurde, in der Kälte mit Platinchlorid gefällt. Der erhaltene Niederschlag enthält neben Kaliumplatinchlorid, Cäsium- und Rubidiumplatinchlorid, während Lithiumplatinchlorid (neben Natriumplatinchlorid) in

Lösung bleibt. Die Nachweisung von Rubidium und Cäsium neben Kalium beruht auf der leichteren Lösbarkeit des Kaliumplatinsalzes in Wasser. Der Platinniederschlag wird nach 24stündigem Stehen abfiltrirt und in einer Platinschale 25 bis 30 Mal mit kleinen Quantitäten Wasser ausgekocht; man fügt nur so viel Wasser hinzu, dass der Niederschlag eben damit bedeckt wird. Scheidet sich nach dem Erkalten der decantirten wässerigen Lösungen ein Niederschlag aus, so wird derselbe nochmals in gleicher Weise behandelt, dann mit dem ersten Rückstand vereinigt und spectralanalytisch auf Cäsium und Rubidium untersucht.

Zur Bestimmung des Lithiums zersetzt man vorerst die Platindoppelsalze durch Wasserstoffgas (S. 280) und kocht das Filtrat, zur Entfernung der noch vorhandenen alkalischen Erden, mit Barytwasser. Der Ueberschuss von Baryt, sowie noch Reste von Kalk etc., werden in der filtrirten Flüssigkeit durch Erwärmen mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat ausgeschieden, dann das Filtrat in einer Platinschale verdampft und der Rückstand zur Verjagung der Ammoniumsalze schwach geglüht. Man löst den Rückstand in Wasser und säuert die nöthigenfalls filtrirte Flüssigkeit schwach mit Chlorwasserstoffsäure an. Bei Kochsalzreichen Mineralwassern empfiehlt es sich, das Chlornatrium vor dem Extrahiren mit Aether-Alkohol möglichst zu entfernen. Man concentrirt dann die saure Flüssigkeit durch Eindampfen, giesst das auskrystallisirte Chlornatrium auf einen Trichter, wäscht dasselbe mit kaltem Wasser mehrmals aus und behandelt die Mutterlauge noch einmal auf gleiche Art (Bunsen). Schliesslich wird die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdampft, längere Zeit über freiem Feuer, zur Entfernung des Wassers, erhitzt und dann wiederholt mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Aether ausgezogen. Diese Operation wird so lange fortgesetzt, bis eine kleine Probe des Filtrats keine Flammenreaction auf Lithion mehr zeigt. Man verdunstet dann die alkoholische Lösung im Wasserbade, löst den Rückstand in Wasser und prüft mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat, ob noch eine Fällung von Kalk etc. entsteht. Ist letzteres der Fall, so

muss das Filtrat verdampft und die wässerige Lösung des geglühten Rückstandes nochmals mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat gefällt werden. Den schliesslich erhaltenen Rückstand löst man in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und behandelt den scharf getrockneten Rückstand der Lösung mit Aether-Alkohol. Die hierbei etwa noch zurückbleibende geringe Menge von Chlornatrium wird abfiltrirt und das Lithium in dem Filtrate nach S. 119 bestimmt.

Qualitative Nachweisung von Kupfer, Wismuth, Blei, Arsen, Antimon, Zinn, Kobalt, Nickel, Zink, Baryum, Strontium und Titan.

Diese Körper sind in solch minimaler Menge in den Mineralwassern enthalten, dass zur Nachweisung derselben in den meisten Fällen selbst grössere Quantitäten von Wasser kaum genügen würden. Hierzu ist aber der an der Quelle gesammelte Absatz oder Sinter sehr geeignet, welcher durch Auswaschen mit destillirtem Wasser von dem anhängenden Mineralwasser vollständig gereinigt wird. Zur Nachweisung von Arsen, Antimon und Zinn schmilzt man einen Theil desselben mit dem doppelten Gewichte einer Mischung aus gleichen Theilen Soda und Salpeter und dampft die wässerige Lösung der Schmelze auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade zur Trockne. Die wässerige Auflösung des Rückstandes wird, zur Reduction der Arsensäure, mit schwefeliger Säure gekocht und, nachdem diese wieder verjagt, durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Durch Behandeln des Niederschlages mit Schwefelnatrium oder -kalium gehen die Sulfide von Arsen, Antimon und Zinn in Lösung; kocht man dieselben mit einem Ueberschuss von schwefeliger Säure und dampft die Flüssigkeit auf $^1/_3$ ihres Volumens ab, so wird Antimon und Zinn gefällt, Arsen bleibt in Lösung (S. 74). Die fernere Nachweisung geschieht am sichersten durch Flammenreactionen [1]).

---

[1]) Siehe meine Qualitative Analyse: Bunsen'sche Flammenreactionen S. 62.

Zur Nachweisung der übrigen vorhandenen Metalle digerirt man einen anderen Theil des Quellenabsatzes mit Chlorwasserstoffsäure und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Der Rückstand wird in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, das Filtrat mit Schwefelwasserstoffgas gefällt und der Niederschlag, zur Zerstörung der mitgefällten organischen Substanzen mit rauchender Salpetersäure oxydirt. Zur Trennung von Arsen, Antimon und Zinn, neutralisirt man die Flüssigkeit mit Kalihydrat und digerirt mit Schwefelnatrium. Die rückständigen Sulfüre werden in Salpetersäure gelöst und zur Fällung des Bleis mit verdünnter Schwefelsäure abgedampft. Kupfer und Wismuth finden sich in dem von Bleisulfat erhaltenen Filtrat und werden durch Ammoniumcarbonat getrennt. Die erhaltenen Niederschläge sind, nach dem Verfahren von Bunsen, durch Reduction am Kohlenstäbchen näher zu prüfen [1])

Das von dem Schwefelwasserstoff-Niederschlage erhaltene Filtrat enthält Mangan, Kobalt, Nickel etc.; dasselbe wird mit Ammoniak und Schwefelammonium gefällt und der Niederschlag wie gewöhnlich untersucht [2]). Bei der Untersuchung Eisenreicher Sinter empfiehlt Bunsen, zur Nachweisung von Kobalt und Nickel, die von dem Schwefelwasserstoff-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs mit Natriumcarbonat zu neutralisiren und mit frisch gefälltem Schwefelmangan zu kochen. Kobalt und Nickel gehen in den Niederschlag über und werden durch Behandeln desselben mit Essigsäure von dem Schwefelmangan getrennt.

Baryum, Strontium und Titan sind in dem, in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Theil des Sinters, nach dem gewöhnlichen Verfahren zu suchen. Die rückständige Kieselsäure wird nach S. 138 auf einen Gehalt an Titan geprüft.

---

[1]) Siehe meine Qualitative Analyse: Bunsen'sche Flammenreactionen S. 64.

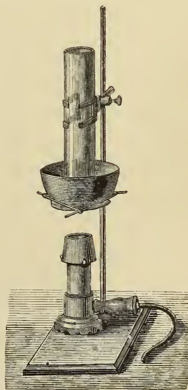
[2]) ibid. S. 85.

Aschen.

Bestandtheile: Eisenoxyd, Thonerde, Manganoxyd, Kalk, Magnesia, Kali, Natron, Kieselsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure.

Zur Herstellung der Asche können die bei 100° C. getrockneten Pflanzentheile, Samenkörner, Früchte etc., entweder in einer Muffel oder in einer grösseren Platinschale bei möglichst niedriger Temperatur eingeäschert werden. Die letztere Methode ist für alle Fälle anwendbar, wenn man nach dem Vorschlag von F. Schulze den Luftzug durch einen Lampencylinder vermehrt, welchen man ein wenig in die Platinschale einsenkt (Fig. 38). Die Einäscherung gelingt schon bei ganz schwacher Rothglühhitze und ist hierbei keine Verflüchtigung der Alkalien etc. zu befürchten. Bleibt das Gewicht der Schale constant, so wird die Asche fein gepulvert und in einem Stöpselglas aufbewahrt.

Fig. 38.



Ungefähr 10 g der Asche werden in einem gut verschliessbaren Glascylinder von etwa 300 CC. Inhalt mit ungefähr 20 CC. Wasser übergossen und der Cylinder mit Kohlensäuregas gefüllt. Man schüttelt dann den Inhalt des verschlossenen Cylinders tüchtig um, füllt wiederum mit Kohlensäure und wiederholt das Schütteln und Einleiten von Kohlensäure so lange, bis die Flüssigkeit vollständig gesättigt ist. Dann wird der ganze Inhalt des Cylinders in eine Schale gespült, im Wasserbade verdampft und der Rückstand einige Zeit auf 160° C. erhitzt. Hat sich an den Wänden des Cylinders krystallinisches Calciumcarbonat ausgeschieden, welches sich durch Schütteln mit Wasser nicht entfernen lässt, so bringt

man neuerdings eine kleine Quantität Wasser in den Cylinder und führt durch Sättigen mit Kohlensäure das Calciumcarbonat in lösliches Calciumhydrocarbonat über. Der getrocknete Rückstand wird mit Wasser zur vollständigen Entfernung der Alkalisalze extrahirt, das Unlösliche auf ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, und das Filtrat wieder durch Eindampfen concentrirt. Es wird hierdurch gewöhnlich etwas Calciumsulfat ausgeschieden, welches ebenfalls auf einem gewogenen Filter abfiltrirt und vorerst aufgehoben wird. Die vom Gyps abgelaufene Flüssigkeit fängt man am Besten in einem gewogenen Tropfkolben auf, indem man Sorge trägt, dass keine Tropfen an den Wänden des Gefässes verspritzen und auch die Trichterspitze die filtrirte Flüssigkeit nicht berührt (Bunsen).

Der wässerige Auszug der Asche enthält, neben geringen Mengen von Phosphaten, die Alkalicarbonate und Sulfate, sowie die Chlormetalle; der Rückstand enthält vorzüglich neben Kieselsäure die Erdcarbonate und Phosphate, sowie Eisenoxyd, Thonerde und Manganoxyd (Manganoxyduloxyd).

Man theilt den wässerigen Auszug der Asche sofort nach Beendigung der Filtration (nachdem der Inhalt gehörig gemischt wurde) in 5 gewogene Portionen und bestimmt in der ersten Portion das Chlor, indem man die Flüssigkeit mit Silbernitrat, dann mit Salpetersäure versetzt und erhitzt (siehe S. 6).

Die zweite abgewogene Menge dient zur Bestimmung der Schwefelsäure, welche in der mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Flüssigkeit als Baryumsulfat gefällt wird.

Zur Bestimmung der Alkalien kocht man die dritte Portion mit Barytwasser und verfährt überhaupt, wie S. 279 ausführlich angegeben wurde.

Die vierte Portion wird mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert und zur Zersetzung der Carbonate gekocht, dann mit Ammoniak alkalisch gemacht und der entstandene Niederschlag in möglichst wenig Essigsäure gelöst. Aus dieser Flüssigkeit fällt man etwa vorhandene geringe Mengen von Kalk mit Ammoniumoxalat, macht das Filtrat mit Ammoniak alkalisch

und fällt aus der von Ammonium-Magnesiumphosphat abfiltrirten Flüssigkeit den Rest der Phosphorsäure mit Chlormagnesiumlösung (S. 16).

Ist keine Phosphorsäure vorhanden, so geschieht die Trennung von Kalk und Magnesia wie gewöhnlich.

Die Kohlensäure wird in der fünften Portion entweder durch directe Wägung (S. 25) oder aus dem Gewichtsverlust bestimmt (siehe Analyse der Soda).

Zur Analyse des in Wasser unlöslichen gewogenen Rückstandes der Asche werden, nachdem derselbe in einer Achatreibschale gehörig gemischt wurde, etwa 2 g mit salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure übergossen[1]) und im Wasserbade bis zur vollständigen Lösung digerirt. Man verdampft die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser auf Zusatz von Salpetersäure und filtrirt die Kieselsäure ab. Das Filtrat bringt man auf ein bestimmtes Volumen und bestimmt in einem abgemessenen (oder wenn man das Filtrat gewogen hat, in einem gewogenen) Theil die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat (S. 17).

Einen anderen Theil oder den ganzen Rest versetzt man, nachdem der Ueberschuss von Salpetersäure durch Abdampfen entfernt wurde, mit einer zur Fällung der Phosphorsäure hinreichenden Menge von Bleiessig und entfernt im Filtrate den Ueberschuss des letzteren durch Schwefelwasserstoff (S. 17). In der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit wird das Schwefelwasserstoffgas durch Kochen entfernt, das Eisenoxydul durch Erwärmen mit Salpetersäure in Oxyd übergeführt und Thonerde und Eisenoxyd in der kochenden Flüssigkeit durch Ammoniak gefällt. Es ist zweckmässig, den filtrirten und unvollständig ausgewaschenen Niederschlag nochmals in Chlorwasserstoffsäure zu lösen und die Fällung mit Ammoniak zu wiederholen. Eisenoxyd und Thonerde können nach dem S. 99 angegebenen Verfahren getrennt werden. Der Niederschlag kann, wenn die Fällung der Phosphorsäure durch Blei-

[1]) Die salpetrige Säure wird zur Auflösung des Manganoxyduloxyds hinzugefügt.

acetat in zu saurer Flüssigkeit bewirkt wurde, noch Phosphorsäure enthalten.

In dem vom Ammoniakniederschlage erhaltenen Filtrat wird das Mangan durch wenige Tropfen Schwefelammonium gefällt und, nachdem der Ueberschuss des letzteren in der filtrirten Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt wurde, Kalk und Magnesia, wie gewöhnlich, getrennt (S. 93).

Anstatt das von Kieselsäure erhaltene Filtrat in getrennten Portionen zur Bestimmung der Phosphorsäure und der Oxyde zu behandeln, kann, bei Anwendung der Methode von Reissig, mit der Bestimmung der ersteren gleichzeitig die Trennung von den Oxyden bewirkt werden. Man versetzt dann die Flüssigkeit mit einer gewogenen Menge reinen Zinns (etwa 2—3 g) und rauchender Salpetersäure (siehe S. 128) und digerirt, bis keine Oxydation mehr stattfindet. Hat sich der aus Zinnphosphat und Zinnoxyd bestehende Niederschlag vollkommen abgesetzt, so wird die klare Flüssigkeit filtrirt, der Niederschlag auf dem Filter vollständig ausgewaschen und in einer Platinschale mit möglichst wenig concentrirter Kalilauge digerirt[1]). Man verdünnt die alkalische Flüssigkeit, welche neben Kaliumphosphat, Kaliumstannat enthält, in einem gewogenen Literkolben mit etwa 900 CC. heissem Wasser und sättigt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas. Scheidet sich hierbei ein Niederschlag von Schwefeleisen aus, so wird derselbe abfiltrirt, das Filtrat wieder in den gewogenen Kolben gebracht und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Man füllt jetzt den Kolben bis zur Marke und bestimmt dessen Gewicht. Nach vollständigem Absitzen des Zinnsulfids, etwa nach 12 Stunden, filtrirt man ungefähr zwei Drittel der klaren Flüssigkeit durch ein trocknes Filter in einen gewogenen Kolben ab und wiegt letzteren zurück. Das gewogene Filtrat wird zur Bestimmung der Phosphorsäure benutzt, zu welchem Zwecke die Flüssigkeit durch Eindampfen stark concentrirt und nach der Neutrali-

---

[1]) Ein Ueberschuss von Kali ist sorgfältig zu vermeiden, da hierdurch ein in Kali unlöslicher Niederschlag ausgeschieden werden kann.

sation mit Ammoniak auf Zusatz von Chlormagnesiumlösung gefällt wird (S. 16).

Um das Gewichtsverhältniss der zur Bestimmung der Phosphorsäure verwandten Flüssigkeit zum Gesammtquantum zu erfahren, braucht man nur die dem angewandten metallischen Zinn entsprechende Menge von Zinnsulfid von dem Gesammtgewicht (netto 1000 g) des Kolbeninhaltes abzuziehen.

Eisenoxyd, Thonerde etc. befinden sich in dem von Zinnphosphat und Zinnoxyd erhaltenen Filtrat. Man leitet zuerst, zur Entfernung der im angewandten Zinn enthalten gewesenen Verunreinigungen (gewöhnlich Kupfer), einen Strom von Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit und verfährt mit dem Filtrat, wie oben angegeben wurde (Oxydation mit Salpetersäure, Fällen mit Ammoniak etc.).

Zur Bestimmung der Kohlensäure, Kieselsäure und Schwefelsäure wird eine neue Menge des in Wasser unlöslichen Theils der Asche abgewogen. Die Kohlensäure kann durch directe Wägung oder aus der Differenz bestimmt werden (S. 25 oder S. 310). Nach erfolgter Zersetzung wird der Inhalt des Kölbchens in einer Platinschale zur Trockne verdampft, die Kieselsäure wie gewöhnlich abgeschieden (S. 137) und in dem von Kieselsäure erhaltenen Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

Guano.

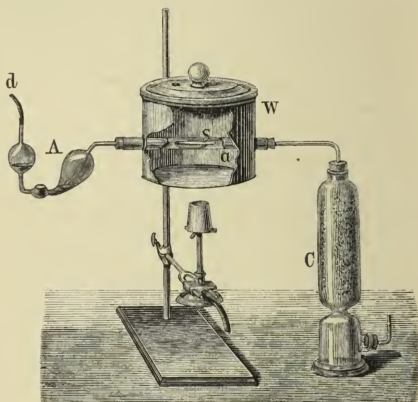
Bestimmung des Wassers.

Da der Guano durch Trocknen bei 100° C. oder 120° C. ausser Wasser noch einen Theil seines Ammoniaks verliert, so lässt sich das Wasser nicht aus dem Gewichtsverlust der getrockneten Probe bestimmen, sondern es muss das sich verflüchtigende Ammoniak ebenfalls bestimmt und in Abzug gebracht werden. Hierzu hat Stohmann einen besonderen Apparat construirt, dessen Einrichtung sich aus Figur 39 ergibt.

W ist ein Wasserbad, in welchem die Messingröhre *a* eingelöthet ist und die zur Aufnahme des den Guano enthal-

tenden Schiffchens *s* dient. Mit *a* ist einerseits die mit Chlorcalcium gefüllte Flasche *C* und andererseits das zur Aufnahme des Ammoniaks dienende birnförmige Rohr *A* verbunden. Letzteres enthält ein abgemessenes Volumen Oxalsäure oder

Fig. 39.



Schwefelsäure von bekanntem Gehalt (etwa 10 CC. Oxalsäure enthaltend 0,63 g $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ oder 0,49 g H_2SO_4, entsprechend 0,17 g Ammoniak). Man wiegt nun eine Quantität des gepulverten Guanos ab (5—10 g), schiebt das Schiffchen *s* in die Röhre *a*, verbindet diese mit *C* und *A* und erhitzt das in *W* befindliche Wasser zum Sieden, indem man gleichzeitig bei *d* einen langsamen Luftstrom durch den Apparat hindurchzieht. Sobald das Gewicht des Schiffchens constant bleibt, titrirt man die nicht neutralisirte Oxalsäure oder Schwefelsäure mit Natronlauge oder Ammoniak zurück (S. 315) und bringt die berechnete Quantität Ammoniak von dem gefundenen Gewichtsverlust des Schiffchens in Abzug.

Bestimmung der nicht flüchtigen (fixen) Bestandtheile im Ganzen.

Man verfährt hierzu, wie bei der Analyse der Aschen (S. 285) angegeben wurde, und erhitzt den bei der Wasserbestimmung erhaltenen Rückstand in einer Platinschale bei möglichst niedriger Temperatur bis zum constanten Gewicht. Da etwa vorhandene Erdcarbonate je nach der Temperatur einen Theil ihrer Kohlensäure verlieren können, so ist es nöthig, den geglühten Rückstand mit Ammoniumcarbonat zu befeuchten und nach schwachem Erhitzen nochmals zu wägen. Die erhaltene Asche wird behufs Bestimmung der Einzelbestandtheile in einem gut verschliessbaren Glase aufbewahrt.

Bestimmung der nicht flüchtigen Bestandtheile im Einzelnen.

Gewöhnlich handelt es sich hier nur um Bestimmung von Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kalk und Alkalien. Was die Bestimmung der Phosphorsäure [1]) anbelangt, so wurde diese gewöhnlich in der Weise ausgeführt, dass ein abgewogener Theil der erhaltenen Asche längere Zeit mit Salpetersäure digerirt und in dieser Lösung die Phosphorsäure gewichtsanalytisch oder maassanalytisch bestimmt wurde. Gilbert hat nachgewiesen, dass durch Digeriren der Asche mit Salpetersäure die durch Glühen gebildete Pyrophosphorsäure nicht vollständig in die gewöhnliche Phosphorsäure übergeführt wird und mithin die als Calciumpyrophosphat im Rückstand bleibende Phosphorsäure sich der Bestimmung entzieht. Die Ueberführung gelingt indess leicht und vollständig, wenn man den eingeäscherten Guano mit dem vierfachen Gewichte eines fein gepulverten Gemisches von 2 Theilen Soda und 1 Theil Kaliumchlorat [2]) in einem Platintiegel schmilzt. Das Schmelzen,

---

[1]) Handelt es sich um besondere Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure, so verfährt man hierzu nach S. 301.

[2]) Das Kaliumchlorat kann auch durch Salpeter ersetzt werden; letzterer ist bei der Analyse von Producten, welche eine schwer verbrenn-

welches anfänglich bei schwacher Rothglühhitze geschieht, wird so lange fortgesetzt, bis der Tiegelinhalt weiss geworden ist, und dann die Hitze noch etwa eine Viertelstunde bis zur starken Rothgluth verstärkt. Den noch flüssigen Tiegelinhalt giesst man in eine Platinschale aus (S. 34), digerirt einige Zeit im Wasserbade auf Zusatz von Wasser und fügt schliesslich Salpetersäure bis zur sauren Reaction hinzu. Bei Gegenwart von Kieselsäure wird die Lösung zur Trockne verdampft, und der Rückstand in Wasser auf Zusatz von Salpetersäure gelöst. In der von Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit kann die Phosphorsäure gewichts- oder maassanalytisch bestimmt werden. Der gewichtsanalytischen Bestimmung geht die Fällung mit Ammoniummolybdat vorher und verfährt man hierbei genau nach S. 17. Zur Ueberführung der salpetersauren Lösung in essigsaure, behufs maassanalytischer Bestimmung der Phosphorsäure, versetzt man mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction und löst den erhaltenen Niederschlag in möglichst wenig Essigsäure. Bei Gegenwart von Eisenoxyd oder Thonerde bleibt in Essigsäure unlösliches Eisenoxyd- oder Thonerdephosphat [$Fe_2(PO_4)_2$ oder $Al_2(PO_4)_2$] zurück. Ist der Niederschlag reines Eisenoxyd- oder Thonerdephosphat, so wird derselbe abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, geglüht, gewogen und die in demselben enthaltene Phosphorsäure berechnet. Besteht aber der Niederschlag aus einem Gemisch beider Verbindungen, so muss, wenn die Menge desselben einigermaassen erheblich ist und es auf genaue Bestimmung der Phosphorsäure ankommt, letztere nach dem S. 276 angegebenen Verfahren von Eisenoxyd und Thonerde getrennt werden. Im Uebrigen verfährt man mit dem Filtrate nach S. 131.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure digerirt man eine zweite Probe der Asche wiederholt mit Salpetersäure, bringt die Lösung im Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und fällt die Schwefel-

---

liche, stickstoffhaltige Kohle hinterlassen, dem ersteren vorzuziehen (Gilbert).

säure in der von Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit mit Chlorbaryum.

Der Kalk wird zweckmässig in der salpetersauren Lösung einer dritten Portion der Asche durch Eindampfen mit Schwefelsäure als Calciumsulfat bestimmt (S. 20).

Die Alkalien werden in der von Salpetersäure möglichst befreiten Lösung einer vierten Portion, nach vorherigem Kochen mit Barytwasser und Behandeln des Filtrats mit Ammoniumcarbonat etc. bestimmt (S. 279).

Bei der vollständigen Analyse der fixen Bestandtheile können sämmtliche vorhandene Körper, mit Ausnahme der Alkalien, in derselben Lösung bestimmt werden. Man schmilzt dann, wie oben, mit Soda und Kaliumchlorat und bringt die von Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen. Ist der Gehalt an Calciumsulfat in dem Guano einigermaassen bedeutend, so hält die rückständige Kieselsäure hartnäckig einen Theil desselben zurück. Es ist dann ein wiederholtes Digeriren der Kieselsäure mit kleinen Mengen verdünnter Salpetersäure unbedingt erforderlich.

Phosphorsäure und Schwefelsäure werden dann gesondert, in einem abgemessenen Theil der Lösung, wie gewöhnlich bestimmt. Das erhaltene Baryumsulfat muss, ehe dasselbe auf das Filter gebracht wird, mehrmals mit Wasser ausgekocht und nach dem Glühen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure extrahirt werden (S. 3).

Zur Bestimmung der übrigen Bestandtheile wird in einer zweiten Portion der Lösung die Phosphorsäure mit Zinn abgeschieden und überhaupt nach der S. 128 angegebenen Methode verfahren.

Bestimmung der in Wasser löslichen und in Wasser unlöslichen Bestandtheile.

Man verwendet hierzu ungefähr 10 g des nicht getrockneten Guanos, übergiesst denselben in einem Kolben mit circa 200 CC. Wasser, schüttelt einige Male um und filtrirt dann den Rückstand sofort auf einem bei 100 ° C. getrockneten und

gewogenen Filter. Das Unlösliche wird (am Besten mit Anwendung einer Wasserluftpumpe) mit geringen Quantitäten Wasser vollständig ausgewaschen und bei 100° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet. Durch Einäschern des Rückstandes (S. 285) erhält man den Gehalt an fixen Bestandtheilen. Die Menge der in Wasser löslichen Bestandtheile ergibt sich aus der Differenz. Soll der Gesammt- oder Einzelgehalt an nicht flüchtigen Bestandtheilen in der wässerigen Lösung bestimmt werden, so verdampft man das Filtrat in einer Platinschale zur Trockne und glüht wie vorhin.

Die Einzelbestimmung der in Wasser löslichen wie unlöslichen Bestandtheile wird genau wie oben ausgeführt.

Bestimmung der Kohlensäure.

Manche Guanos enthalten Carbonate in grösserer oder geringerer Menge; in diesem Falle kann die Kohlensäure nach S. 25 oder S. 310 bestimmt werden.

Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs.

Man benutzt hierzu eine vorher bei 100° C. getrocknete Probe der Substanz und bestimmt den Kohlenstoff entweder nach S. 231 durch Glühen im Sauerstoffstrome oder durch Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure (S. 238). Da bei der Verbrennung stickstoffhaltiger organischer Verbindungen mit Kupferoxyd Stickstoffoxydgas auftritt, welches partiell in salpetrige Säure übergeführt und als solche ebenfalls von Natronkalk aufgenommen wird, so füllt man den vorderen Theil der Verbrennungsröhre mit einer ungefähr 12 cm langen Schicht von metallischem Kupfer, wozu sich am Besten eine Kupferdrahtnetzrolle eignet, und bringt diese Schicht zuerst zum Glühen. Bei der Anwendung des ersteren Verfahrens ist es ferner nöthig, da die Aschenbestandtheile leicht Kohlensäure zurückhalten, den Guano vor der Verbrennung mit Borsäure, Antimonoxyd oder Kupferphosphat (welche die Kohlensäure vollständig austreiben) zu mischen. Wendet man zur

Oxydation des Kohlenstoffs anstatt Kupferoxyd ein Gemenge von 9 Thln. Bleichromat und 1 Thl. Kaliumbichromat an, so gelingt das Austreiben der Kohlensäure auch ohne Zusatz von Borsäure etc.; es wird indess in diesem Falle die Bildung von salpetriger Säure noch mehr erleichtert.

Enthält der Guano an und für sich Kohlensäure, so ist diese selbstverständlich von der durch Verbrennung gebildeten Kohlensäure abzuziehen.

Bestimmung der Salpetersäure.

Man extrahirt eine gewogene Menge des Düngers mit kaltem Wasser, versetzt das Filtrat mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction, filtrirt den entstandenen Niederschlag nach einigem Stehen ab und verwendet einen Theil des Filtrats zur Bestimmung der Salpetersäure nach S. 249 oder S. 274.

Bei Anwendung der weiter unten beschriebenen Methode zur Bestimmung des Ammoniaks (durch Kochen mit Magnesia) kann mit dieser auch gleichzeitig die der Salpetersäure verbunden werden. Man verfährt dann, wie S. 274 angegeben wurde.

Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure.

Man digerirt eine neue Probe des nicht vorher getrockneten Guanos mit ganz verdünnter Salpetersäure bei möglichst niedriger Temperatur und bestimmt im Filtrate die Chlorwasserstoffsäure durch Fällen mit Silbernitrat.

Bestimmung der Oxalsäure.

Die Methode selbst basirt auf derselben Grundlage wie die Werthbestimmung des Braunsteins (S. 111); 2 Moleküle Kohlensäure entsprechen 1 Molekül Oxalsäure ($C_2H_2O_4$). Man mischt den Guano mit einer überschüssigen Menge von reinem Braunstein und zersetzt mit verdünnter Schwefelsäure. Die

Resultate fallen entschieden genauer aus, wenn man die gebildete Kohlensäure nicht aus dem Gewichtsverlust, sondern nach S. 25 durch directe Wägung bestimmt. Enthält der Guano Carbonate, so übergiesst man, vor dem Zusatz von Braunstein, mit verdünnter Schwefelsäure, treibt die Kohlensäure durch Erwärmen aus, neutralisirt die Säure mit kohlensäurefreier Natronlauge, mengt mit Braunstein und verfährt wie vorhin.

Bestimmung der Harnsäure.

Die Harnsäure geht durch gelindes Erwärmen des Guanos mit ganz verdünnter Natronlauge in Lösung. Man concentrirt das Filtrat durch Eindampfen und säuert dasselbe mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure an. Nach 24stündigem Stehen wird die ausgeschiedene Harnsäure auf einem bei 100 ° C. getrockneten und gewogenen Filter filtrirt, mit möglichst kleinen Mengen Wasser ausgewaschen (am Besten mit Anwendung der Wasserluftpumpe) und bei 100 ° C. bis zum constanten Gewichte getrocknet.

Bestimmung des Stickstoffs im Ganzen.

Die Methode basirt darauf, dass stickstoffhaltige organische Körper mit einem Alkalihydrat geglüht, Alkalicarbonat bilden, während der Wasserstoff des Alkalihydrats sich mit dem Stickstoff zu Ammoniak vereinigt.

Als Alkalihydrat benutzt man gewöhnlich ein Gemenge von 1 Thl. Natronhydrat mit 2 Thln. Aetzkalk, den sogenannten Natronkalk; das gebildete Ammoniak wird entweder in verdünnter Chlorwasserstoffsäure aufgefangen und die Menge von Ammoniumplatinchlorid resp. Platin bestimmt (S. 31), oder man benutzt hierzu eine Oxalsäure oder Schwefelsäure von bekanntem Säuregehalt. Wendet man 10 CC. Oxalsäurelösung enthaltend 0,63 g $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ oder 0,49 g H_2SO_4 an (S. 290, Bestimmung des Wassers im Guano), so entsprechen diese 0,14 g Stickstoff.

Bei der quantitativen Bestimmung des gebildeten Chlorammoniums wird zum Auffangen des Ammoniaks entweder der Varrentrapp-Will'sche oder der Arendt-Knop'sche Kugelapparat angewandt (Fig. 40 und Fig. 41). Der letztere hat vor dem ersteren den Vorzug, dass die zweite Kugel ein Zurücksteigen der Säure in die Verbrennungsröhre sicher vermeidet. Diese Apparate können indess auch durch den S. 182 abgebildeten Absorptionsapparat, welcher sich besonders bei Anwendung des maassanalytischen Verfahrens eignet, ersetzt werden. Zum Glühen mit Natronkalk benutzt man ein schwer schmelzbares Verbrennungsrohr von ungefähr 40 cm Länge, welches an dem einen Ende in eine aufwärts gehende Spitze ausgezogen ist (Fig. 42). Man füllt das hintere Ende der Röhre mit einer etwa 10 cm langen Schicht vorher geglühten Natronkalks[1]), bringt die gewogene Probe Guano in dieselbe, füllt wieder eine 10 cm lange Schicht Natronkalk ein und mischt Guano und Natronkalk, indem man einen korkzieherartig geformten Eisendraht (Fig. 43) drehend in der Röhre

Fig. 40.

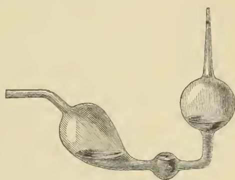


Fig. 41.

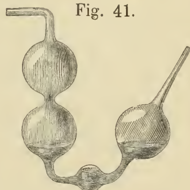


Fig. 42.



Fig. 43



[1]) Der anzuwendende Natronkalk muss auf einen Gehalt an salpetriger Säure geprüft werden.

hin und her bewegt, so dass sich der Guano in der Mitte der 20 cm betragenden Schicht Natronkalk befindet. Den vorderen Theil der Röhre füllt man noch mit einer ungefähr 15 cm langen Schicht reinen Natronkalks, so dass zwischen Natronkalk und Stopfen ein leerer Raum von 4—5 cm bleibt, schliesst dann locker mit ausgeglühtem Asbest und bildet durch Aufklopfen der Röhre einen kleinen Canal. Hat man das Rohr mit dem Absorptionsapparat verbunden, so glüht man zuerst den vorderen, Natronkalk enthaltenden Theil und setzt nach und nach das Glühen der ganzen Länge nach fort.

Bei hohem Stickstoffgehalte kann es eintreten, dass durch die stattfindende Absorption des Ammoniaks die Chlorwasserstoffsäure plötzlich zurücksteigt, wodurch leicht ein Theil derselben in die glühende Röhre gelangt und der Versuch misslingt. Es lässt sich dies leicht vermeiden, wenn man den Guano vorher mit der gleichen Menge gepulvertem Zucker mischt, wodurch das Ammoniakgas mit den gasförmigen Zersetzungsproducten des Zuckers verdünnt und die Absorption weniger heftig wird.

Bestimmung des Ammoniaks im Ganzen.

Der Ammoniakgehalt des Guanos lässt sich nicht auf die Art bestimmen, dass man eine gewogene Quantität desselben mit Natron- oder Kalihydrat destillirt, indem hierdurch auch die im Guano enthaltenen Proteïnsubstanzen unter Entwickelung von Ammoniak zersetzt werden. Die letztere Zersetzung tritt indess nicht ein, wenn man die Kalilauge durch Kalkhydrat (Kalkmilch) oder durch gebrannte Magnesia ersetzt. Was die Anwendung der Kalkmilch anbelangt, so hat Schlösing, von welchem diese Methode herrührt, gefunden, dass die Austreibung des Ammoniaks auch dann eine ganz vollständige ist, wenn man die Kalkmilch in der Kälte auf die zu zersetzende Verbindung einwirken lässt. Die Zersetzung selbst nimmt man entweder unter der gut aufgeschliffenen Glocke eines Exsiccators oder unter einem mit Quecksilber abgesperrten Becherglase vor. Zur Absorption des Ammoniaks

bedient man sich der verdünnten Chlorwasserstoffsäure oder der titrirten Oxal- oder Schwefelsäure (siehe oben, Bestimmung des Stickstoffs) und stellt das die Säure enthaltende Gefäss mit Hülfe eines gläsernen Dreifusses oder Triangels direct über die mit Guano und überschüssiger Kalkmilch gefüllte Schale. Um einem Verlust an Ammoniak vorzubeugen, ist es rathsam die Kalkmilch erst dann zu der abgewogenen Guanoprobe hinzuzufügen, wenn alles zur Absorption des Ammoniaks vorbereitet ist, und dann rasch die Glocke oder das Becherglas aufzusetzen. Nach 48stündigem Stehen ist die Zersetzung vollständig; man überzeugt sich hiervon leicht durch angefeuchtetes rothes Lackmuspapier, welches unter der Glocke seine Farbe nicht verändern darf.

Bei Anwendung der gebrannten Magnesia (Methode von Boussignault) zur Zersetzung der im Guano enthaltenen Ammoniumverbindungen ist es nothwendig, das Gemenge zum Kochen zu erhitzen; man verfährt dann ähnlich, wie bei der Bestimmung des Ammoniaks durch Kochen mit Natronlauge angegeben wurde (S. 31).

Superphosphat.

Die Superphosphate enthalten neben unzersetztem Calciumphosphat variirende Mengen von Calciumsulfat, Chlorcalcium, Eisenphosphat, freie Phosphorsäure, Wasser und gewöhnlich noch Sand, Kohle und stickstoffhaltige organische Materien.

In den meisten Fällen handelt es sich bei der Werthbestimmung dieser Producte nur um Bestimmung der löslichen, ferner der sogenannten zurückgegangenen[1]) und der nicht aufgeschlossenen (rohen) Phosphorsäure.

Was die vollständige Analyse der Superphosphate an-

---

[1]) Der Gehalt an in Wasser löslicher Phosphorsäure der Superphosphate nimmt nach und nach ab, was man als Zurückgehen der Phosphorsäure bezeichnet hat. Es soll hierbei folgende Zersetzung stattfinden: $3CaO, P_2O_5 + CaO, 2H_2O, P_2O_5 = 2\ [2CaO, H_2O, P_2O_5]$.

belangt, so verfährt man hierbei ähnlich, wie bei dem vorhergehenden Beispiel angegeben wurde. Man ermittelt zuerst in einer Probe den Wassergehalt durch Trocknen bei 160 bis 180° C. bis zum constanten Gewicht.

Zur Bestimmung der in Wasser löslichen und der in Wasser unlöslichen Bestandtheile zerreibt man etwa 10 g des nicht getrockneten Präparates in einem Porzellanmörser auf Zusatz von kaltem destillirtem Wasser, bis die Masse vollständig zertheilt ist, filtrirt und setzt das Ausziehen des Rückstandes mit kleinen Mengen von Wasser auf dem Filter (am Besten mit Anwendung der Wasserluftpumpe) so lange fort, bis das Filtrat keine saure Reaction mehr zeigt. Der Rückstand wird zur weiteren Untersuchung aufgehoben, die filtrirte Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen (etwa 500 CC.) gebracht und 4 abgemessene oder abgewogene Portionen zur Bestimmung der organischen Substanzen und Alkalien, der Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure und der alkalischen Erden benutzt.

Zur Bestimmung der organischen Substanzen und Alkalien verdampft man die erste Portion in einer Platinschale zur Trockne, fügt Barytwasser bis zur alkalischen Reaktion hinzu, dampft ein, bestimmt das Gewicht des bei 180° C. getrockneten Rückstandes und glüht nach dem S. 285 angegebenen Verfahren. Die Menge der organischen Materien ergibt sich aus der Gewichtsdifferenz. Der geglühte Rückstand wird zur Abscheidung von Kalk, Magnesia etc., nochmals mit Barytwasser gekocht und in dem Filtrate werden die Alkalien nach S. 279 bestimmt.

Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure werden in der zweiten und dritten Portion der Lösung wie gewöhnlich bestimmt. Ist der wässerige Auszug stark von gelösten organischen Substanzen gefärbt, so müssen letztere, behufs Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure, zerstört werden. Man verdampft dann auf Zusatz von Natriumcarbonat und Kaliumnitrat in einer Platinschale zur Trockne und bestimmt die Chlorwasserstoffsäure in dem wässerigen Auszuge der Schmelze.

Phosphorsäure und alkalische Erden können in derselben

(vierten) Portion bestimmt werden. Man verdampft die Lösung auf Zusatz von Natriumcarbonat zur Trockne, glüht und schmilzt den Rückstand mit einem Gemenge von Natriumcarbonat und Kaliumchlorat (S. 291). Die salpetersaure Lösung der Schmelze wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, dann mit Essigsäure versetzt[1]) und die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen gebracht. In einem aliquoten Theil bestimmt man die Phosphorsäure gewichts- oder maassanalytisch, den anderen Theil der essigsauren Lösung versetzt man zuerst mit Ammoniumoxalat und fällt in der von Calciumoxalat abfiltrirten Flüssigkeit die Magnesia mit Ammoniak und Phosphorsalz (S. 3).

Die weitere Behandlung des in Wasser unlöslichen Theils des Superphosphats ergibt sich aus dem S. 291 Gesagten. Man bestimmt zuerst dessen Gewicht, indem man den getrockneten Rückstand, sammt Filterasche, bei 180° C. bis zum constanten Gewichte trocknet und erfährt den Gehalt an organischen Materien aus dem Glühverlust. Die rückständigen fixen Bestandtheile werden mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat geschmolzen, wobei man überhaupt nach S. 291 verfährt.

Stickstoff und Ammoniak werden, wie bei der Analyse des Guanos angegeben wurde, bestimmt.

Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure.

Die Methode ergibt sich schon aus dem Vorhergehenden. Zur Extraction der löslichen Phosphorsäure dienen vorzüglich zwei verschiedene Verfahren, die Digestions- und die Auswaschmethode. Die erstere besteht darin, dass man eine Quantität des Superphosphates (circa 10 g) mit kaltem, destillirtem Wasser (etwa 500 CC.) nach und nach unter Umschütteln übergiesst und die Flüssigkeit nach 2—3stündigem Stehen abfiltrirt. Diese Methode kann, je nachdem man kürzere oder längere Zeit die Digestion mit Wasser fortsetzt, ver-

---

[1]) Bleibt nach dem Ansäuern Eisenoxyd- oder Thonerdephosphat ungelöst zurück, so wird deren Menge besonders ermittelt (S. 292).

schiedene Resultate geben. Enthält das Superphosphat einigermaassen bedeutende Mengen von Eisenoxyd oder Thonerde, so ist das Verfahren überhaupt nicht anwendbar, indem sich das in diesen Superphosphaten enthaltene lösliche Eisenoxyd- oder Thonerdephosphat allmälich mit Wasser zersetzt und als unlösliches dreibasisch phosphorsaures Eisenoxyd oder Thonerde ausgeschieden wird (Rümpler). Die Resultate fallen also in diesem Falle überhaupt zu niedrig aus.

Die Auswaschmethode wurde bereits oben beschrieben (Bestimmung der in Wasser löslichen und unlöslichen Bestandtheile des Superphosphats); sie gibt jedenfalls die richtigsten Resultate.

Was die Bestimmung der Phosphorsäure selbst anbelangt, so befolgt man hierbei das S. 291 angegebene Verfahren (Eindampfen mit Natriumcarbonat und Schmelzen des geglühten Rückstandes mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat) und fällt dieselbe in der salpetersauren Lösung der Schmelze entweder mit Ammoniummolybdat oder titrirt mit Uranlösung.

Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure.

Es wird hierzu der durch Auslaugen mit kaltem Wasser von der löslichen Phosphorsäure befreite Rückstand benutzt. Fresenius fand, dass, wenn man diesen Rückstand mit einer Auflösung von Ammoniumcitrat (citronensaurem Ammoniak) vom spec. Gewicht 1,09 behandelt, nur das saure Calciumphosphat $2CaO,H_2O,P_2O_5$ gelöst wird, während das in dem Superphosphat unzersetzt enthaltene Calciumphosphat fast vollständig ungelöst zurückbleibt. Man spritzt den nach dem Auslaugen von 2 g Superphosphat mit Wasser erhaltenen Rückstand mit einer, 100 CC. Ammoniumcitratlösung vom spec. Gewicht 1,09 haltenden Spritzflasche vollständig in ein Becherglas, digerirt eine halbe Stunde bei einer Temperatur von 30—40° C. und filtrirt. Der unlösliche Rückstand wird mit einer Mischung von gleichen Theilen der obigen Ammoniumcitratlösung und Wasser 2 bis 3mal ausgewaschen, das Filtrat in einer Platinschale zur Trockne verdampft und der Rück-

stand zuerst für sich und zuletzt auf Zusatz von Natriumcarbonat und etwas Salpeter stark geglüht. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit Wasser übergossen, mit Salpetersäure angesäuert und bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Die in Lösung befindliche Phosphorsäure wird entweder mit Ammoniummolybdat gefällt oder mit Uranacetat titrirt (S. 131).

Die Menge der zurückgegangenen Phosphorsäure lässt sich auch indirect aus der Differenz berechnen. Man bestimmt in diesem Falle die Gesammtmenge, ferner die in Wasser lösliche und die unaufgeschlossene, nach dem Behandeln mit Wasser resp. Ammoniumcitrat zurückbleibende Phosphorsäure.

Beseichnet b die gesuchte Menge zurückgegangener Phosphorsäure, S die Gesammtmenge, a die in Wasser lösliche und c die unaufgeschlossene Phosphorsäure, so ist:

$$S = a + b + c \text{ und } b = S - (a + c).$$

Knochenmehl.

Bei der vollständigen Analyse hat man ausser den, in den Knochen enthaltenen fixen Bestandtheilen noch den Fettgehalt und die leimgebende Substanz zu berücksichtigen.

Den Wassergehalt des Knochenmehls ermittelt man durch Trocknen bei 125° C.

Zur Bestimmung der fixen Bestandtheile im Ganzen verfährt man wie beim Guano angegeben und glüht 5—10 g des nicht getrockneten Pulvers, bis die Asche rein weiss geworden. Der erhaltene Rückstand wird zur Bestimmung der fixen Bestandtheile im Einzelnen benutzt; man verfährt hierbei nach S. 291. In vielen Fällen handelt es sich bei der Analyse von Knochenmehl nur um Bestimmung der Phosphorsäure. Man schmilzt dann den geglühten Rückstand (welcher nicht vollkommen weiss gebrannt zu sein braucht) mit dem vierfachen Gewichte eines Gemisches von 2 Thln. Soda und 1 Thl. Salpeter und verfährt im Uebrigen nach S. 192.

Zur Bestimmung des Fettgehaltes extrahirt man eine abgewogene Probe des nicht getrockneten Pulvers mit wasser-

freiem Aether, destillirt letzteren ab und bestimmt das Gewicht des bei 100° C. getrockneten Rückstandes.

Die Bestimmung der leimgebenden Substanz kann nicht direct ausgeführt werden; die Menge derselben ergibt sich aus der Differenz, wenn man von dem Gesammtgewicht die vorhandenen fixen Bestandtheile, Fett, Kohlensäure und Wasser abzieht.

Stickstoff und Kohlensäure werden, wie bei Guano angegeben, bestimmt.

Knochenkohle.

Die Knochenkohle stellt ein Gemenge von Calciumphosphat, Calciumcarbonat und Kohle dar und enthält gewöhnlich noch kleinere Mengen von Eisenoxyd, Magnesia, Natron, Schwefelsäure (Fluor) etc.

Man bestimmt zuerst den Wassergehalt durch Trocknen einer Probe bei 120° C.

Eine zweite Portion des Pulvers (etwa 5 g) benutzt man zur Bestimmung der Kohlensäure (nach S. 25 oder S. 310)[1]) und der übrigen Bestandtheile. Die im Kohlensäureapparat zurückbleibende chlorwasserstoffsaure Lösung wird auf einem bei 120° C. getrockneten und gewogenen Filter abfiltrirt und der Rückstand bei derselben Temperatur bis zum constanten Gewichte getrocknet. Derselbe enthält neben Kohle die unlöslichen organischen Materien, sowie Sand und Thon. Glüht man bis zur vollständigen Verbrennung der Kohle, so bleiben Sand und Thon zurück; die Menge der Kohle und der übrigen organischen Substanz ergibt sich aus der Differenz.

Die von Kohle etc. abfiltrirte chlorwasserstoffsaure Lösung, welche Kalk, Magnesia, Eisenoxyd (Alkalien), Phosphorsäure

---

[1]) Scheibler hat mit Rücksicht auf die häufig auszuführenden Kohlensäurebestimmungen in der Knochenkohle in Zuckerfabriken einen besonderen Apparat construirt. (Siehe: Anleitung zum Gebrauche des Apparates zur Bestimmung der kohlensauren Kalkerde in der Knochenkohle etc. Berlin 1871. Feister'sche Buchdruckerei.)

und Schwefelsäure enthält, wird nach dem bei der Analyse der Pflanzenasche (S. 285) angegebenen Verfahren untersucht.

Enthält die Knochenkohle Chlorwasserstoffsäure, so muss diese in einer besonderen Probe bestimmt werden (S. 295).

Brennmaterialien.

Je nach der Verwendung des zu untersuchenden Brennstoffes kann es sich sowohl um eine vollständige Analyse (Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel, Asche), als auch um technische Bestimmung des Brenneffects, der Koksausbeute etc. handeln. Im Folgenden soll zuerst die vollständige Analyse besprochen werden.

Bestimmung des Wassers.

Der Wassergehalt ergibt sich aus der Gewichtsabnahme der bei 125 ° C. getrockneten fein gepulverten Probe [1]). Wegen der porösen Beschaffenheit einzelner Brennstoffe sowie deren Vermögen, Gase zu absorbiren, ist es nothwendig, die Substanz in einem gut verschliessbaren Glase abzuwiegen und das Gewicht der getrockneten Probe unmittelbar nach dem Erkalten zu bestimmen.

Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff.

Der Kohlenstoff wird entweder nach S. 231, oder, wenn man auf die Wasserstoffbestimmung verzichtet, nach dem Ullgren'schen Verfahren ausgeführt (238).

---

[1]) Hinrichs hat durch Versuche constatirt, dass bituminöse Kohlen beim längeren Trocknen eine Gewichtszunahme erleiden und schlägt vor, diese Brennstoffe (in fein pulverisirtem Zustande) nur eine Stunde lang bei 115° C. zu trocknen. Auch Britton hat über diesen Gegenstand Versuche angestellt, welche darthun, dass die Wasserbestimmung überhaupt mehr oder weniger unzuverlässig ist.

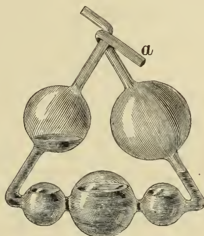
Bei Anwendung des S. 231 beschriebenen Verfahrens ersetzt man die Porzellanröhre durch eine etwa 60 cm lange, in eine Spitze ausgezogene Verbrennungsröhre von schwer schmelzbarem Glase und verbrennt, statt mit Kupferoxyd, mit Bleichromat. Da der Wasserstoff aus dem durch Oxydation gebildeten Wasser bestimmt wird, so muss man Sorge tragen, dass das Verbrennungsrohr und Bleichromat vollständig trocken sind. Das Trocknen der Verbrennungsröhre geschieht einfach auf die Art, dass man dieselbe ihrer ganzen Länge nach durch Hin- und Herbewegen über einer russenden Gasflamme erhitzt und die Luft mit Hülfe einer langen Glasröhre aussaugt. Man verschliesst die noch heisse Röhre mit einem Chlorcalciumrohr und lässt erkalten. Inzwischen hat man das anzuwendende Bleichromat in einem Kupfer- oder Porzellantiegel zum schwachen Rothglühen erhitzt oder dasselbe noch heiss in eine gut verschliessbare Röhre oder ein Glaskölbchen eingefüllt.

Die Beschickung der Verbrennungsröhre mit der Substanz und mit Bleichromat geschieht genau nach dem bei der Bestimmung des Stickstoffs im Guano angegebenen Verfahren (S. 296). Nach geschehener Mischung wird der vordere Theil der Röhre zuerst mit einer ungefähr 15 cm langen Schicht von Bleichromat und dann, nachdem durch Aufklopfen der Röhre eine Rinne gebildet wurde, mit der S. 294 erwähnten Kupferdrahtnetzrolle gefüllt.

Zur Aufnahme des gebildeten Wassers wird das vordere Ende der Röhre mit einem vorher gewogenen Chlorcalciumrohr und dieses mit den S. 26 beschriebenen Natronkalkröhren und dem nichtgewogenen Schutzrohr verbunden. Da bei Anwendung von Bleichromat keine schwefelige Säure auftritt und deshalb das S. 231 angewandte, mit Chromsäure gefüllte Rohr fortbleibt, so ist es zweckmässig, um den Gang der Verbrennung controliren zu können, ein Natronkalkrohr durch einen Liebig'schen Kaliapparat (Fig. 44) zu ersetzen, welcher zwischen Chlorcalcium- und Natronkalkrohr eingeschaltet wird. Den Kaliapparat füllt man mit soviel Kalilauge vom spec. Gewicht 1,27, dass beim Saugen an der Röhre *a* die grosse Kugel etwa bis zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt ist.

Des Stickstoffgehaltes der Brennmaterialien wegen kann die Verbrennung nicht direct in Sauerstoffgas geschehen, indem hierdurch die Bildung von salpetriger Säure begünstigt wird und die Gewichtszunahme des Kaliapparates zu hoch ausfällt. Man erhitzt zuerst den vorderen, mit Kupfer und Bleichromat gefüllten Theil der Röhre zum schwachen Rothglühen und setzt dann nach und nach das Glühen der ganzen Länge nach fort. Ist auf diese Art fast aller Kohlenstoff zu Kohlensäure und der Wasserstoff zu Wasser oxydirt, was man

Fig. 44.



daran erkennt, dass die Kalilauge in die grosse Kugel zurücksteigt, so verbindet man die ausgezogene Spitze des Verbrennungsrohres mit dem Sauerstoff-Gasometer (S. 232), bricht die Spitze ab und setzt das Erhitzen der Röhre in einem langsamen Strome Sauerstoffgas noch etwa eine viertel Stunde lang fort. Man unterbricht dann die Verbrennung und bestimmt die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs und der beiden Kohlensäure-Absorptionsapparate.

Bei hohem Aschengehalte, sowie bei Anwesenheit von Carbonaten ist, das S. 295 Gesagte zu berücksichtigen.

Bestimmung des Stickstoffs.

Dieselbe geschieht nach S. 296.

Bestimmung des Schwefels.

Enthält das zu untersuchende Brennmaterial Schwefelverbindungen (Schwefelkies), so kann zur Bestimmung derselben sehr gut das S. 147 beschriebene Verfahren angewendet werden. Man wägt eine Quantität des Brennstoffes (circa 1 g) in einem Porzellan- oder Platinschiffchen ab [1]), schiebt dasselbe in eine Verbrennungsröhre und verbindet diese einerseits mit einem mit Sauerstoff gefüllten Gasometer und andererseits mit dem S. 147 beschriebenen, zur Oxydation des Schwefelwasserstoffs dienenden Absorptionsapparat. Durch Erhitzen der in dem Schiffchen enthaltenen Probe im Sauerstoffstrome wird sämmtlicher Schwefel zu schwefeliger Säure oxydirt, welch' letztere, in Bromlösung geleitet, in Schwefelsäure übergeführt wird. Die gebildete Schwefelsäure wird als Baryumsulfat bestimmt (S. 2).

Die Bestimmung des Schwefels lässt sich auch sehr gut nach der folgenden, von Eschka herrührenden Methode ausführen. Man mengt etwa 1 g der Substanz mit dem doppelten Gewichte einer aus 2 Thln. Magnesia und 1 Thl. wasserfreien Natriumcarbonat bestehenden Mischung und erhitzt im offenen Platintiegel, bis aller Kohlenstoff verbrannt ist. Die erkaltete Masse wird mit heissem Wasser ausgelaugt, der Rückstand mit heissem Wasser ausgewaschen und das Filtrat mit Bromwasser im Ueberschuss versetzt. Die Flüssigkeit verdampft man zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure, löst in Wasser und fällt die Schwefelsäure in der filtrirten Flüssigkeit mit Chlorbaryum (S. 149).

Analyse der Asche.

Es kann hierzu der bei der Schwefelbestimmung im Platinschiffchen bleibende Rückstand benutzt werden. Die Analyse selbst wird nach S. 285 ausgeführt.

---

[1]) Will man ebenfalls eine Analyse der zurückbleibenden Asche vornehmen, so verwendet man zu dieser Bestimmung etwa 10 g Substanz.

Bestimmung des Brenneffects (Heizkraft).

Methode von Berthier. Dieselbe basirt auf dem Welter-schen Gesetz, nach welchem die Wärmemengen, welche die Brennstoffe bei der Verbrennung liefern, der Sauerstoffmenge proportional ist, welche zur Verbrennung des in dem Brennmaterial enthaltenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs erforderlich ist. Obwohl, wie Favre und Silbermann nachgewiesen haben, das Welter'sche Gesetz nicht ganz richtig ist, so gibt die Berthier'sche Probe doch für die technische Werthbestimmung genügend sichere Resultate.

Man mengt 1 g des fein pulverisirten und vorher getrockneten Brennstoffes in einem Tiegel oder einer Tute mit 40 g Bleiglätte, bedeckt die Mischung mit noch etwa 30 g Bleiglätte und erhitzt den Tiegel allmälich bis zur Rothgluth, wobei das Eindringen reducirender Gase zu vermeiden ist. Die Temperatur ist hierbei so zu reguliren, dass die Bleiglätte nicht eher vollständig in Fluss geräth, bis die Kohle verbrannt ist. Nach ungefähr $^3/_4$ Stunden langem Glühen ist die Reduction beendet. Man giesst nun entweder die noch flüssige Glätte von dem Blei ab (siehe S. 196) oder man zerschlägt den langsam erkalteten Tiegel und reinigt das reducirte Blei von der noch anhängenden Glätte.

34 Thl. reducirtes Blei entsprechen 1 Thl. reinem Kohlenstoff. Bezeichnet *a* die gefundene Menge Blei, so drückt $\frac{a}{34}$ 100 das Verhältniss des Brennwerthes des untersuchten Brennstoffes zu dem des reinen Kohlenstoffes aus. Ergaben sich z. B. nach der Reduction von 1 g eines Brennmaterials 10 g metallisches Blei, so ist dessen Brennwerth $\frac{10}{34}$ 100 = 29,41 Proc. gegenüber dem des reinen Kohlenstoffs.

Forchhammer benutzt statt der reinen Bleiglätte zur Reduction ein Gemenge von 3 Thln. Bleiglätte und 1 Thl. Chlorblei, welches in einzelnen Fällen (so z. B. bei Torf und Holz) bessere Dienste als reine Bleiglätte leistet.

Ein grösserer Gehalt an Schwefelkies in dem zu untersuchenden Brennstoff macht die Bestimmung ungenau, indem dieser ebenfalls reducirend auf Bleiglätte einwirkt.

Bestimmung der Koksausbeute.

Die Bestimmung wird gewöhnlich derart ausgeführt, dass man 2—4 g des gröblich gepulverten und kurze Zeit bei 125 ° C. getrockneten Brennstoffes in einem gut verschlossenen Tiegel über der Gaslampe so lange erhitzt, als zwischen Tiegelrand und Deckel noch brennbare Gase entweichen. Hat die Gasentwickelung aufgehört, so stellt man den noch heissen Tiegel unter den Exsiccator und bestimmt sofort nach dem Erkalten dessen Gewicht. Wenn nach diesem Verfahren übereinstimmende Resultate erhalten werden sollen, so muss man dafür sorgen, dass alle Proben unter möglichst gleichen Verhältnissen, als Gasdruck, gleiche Beschaffenheit des Brenners, und, womöglich, in ein und demselben Tiegel ausgeführt werden.

Soda.

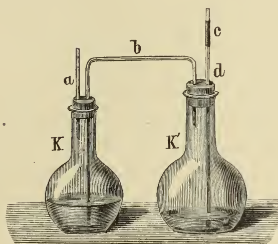
Zur Werthbestimmung der im Handel vorkommenden Soda wird in der Regel nur der Gehalt an Natriumcarbonat ermittelt, zu welchem Zwecke zwei verschiedene Wege eingeschlagen werden können. Man ermittelt entweder die Menge der Kohlensäure oder man neutralisirt die wässerige Lösung der Soda mit einer Säure von bekanntem Gehalt und berechnet entweder aus der gefundenen Kohlensäure oder aus dem Volum der verbrauchten titrirten Säure die Menge von Natriumcarbonat.

Was das erstere Verfahren anbelangt, so wird die Kohlensäure gewöhnlich aus dem Gewichtsverlust, den die Probe durch Zersetzung mit Säuren erleidet, seltener durch directe Wägung der ausgetriebenen Kohlensäure (welches indess genauer ist), bestimmt.

Von den vielen, zur Bestimmung der Kohlensäure aus dem Gewichtsverluste vorgeschlagenen Apparaten will ich hier

nur zwei, den Fresenius-Will'schen und den Mohr'schen näher beschreiben. Der erstere besteht aus zwei Kölbchen *K* und *K'* (Fig. 45), welche durch die zweimal rechtwinkelig

Fig. 45.



gebogene Glasröhre *b* mit einander verbunden sind. *K* enthält die zur Zersetzung der Probe dienende concentrirte Schwefelsäure, *K'* die Auflösung des Carbonats. Die Glasröhre *d* wird an ihrem äusseren Ende *c* durch ein Wachskügelchen oder besser mit einem Holzpflöckchen oder Glasstäbchen verschlossen; die Röhre *a* ist an beiden Enden offen. Man füllt nun *K* zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure und *K'* zu $^1/_3$ mit Wasser, bringt dann in letzteren Kolben die abgewogene Probe der bei 100^0 C. getrockneten Soda [1]) und bestimmt das Gewicht des ganzen Apparates. Dann verdünnt man durch Saugen an *a* (mittelst eines Kautschukschlauches) die Luft in *K* resp. *K'*, wodurch ein Theil der Schwefelsäure durch *b* nach *K'* hinüberfliesst und das Carbonat zersetzt wird. Die frei werdende Kohlensäure muss, da das Rohr *d* bei *c* verschlossen ist, durch den Rest der in *K* befindlichen Schwefelsäure hindurchstreichen, wodurch sie vollkommen trocken aus *a* entweicht. Sobald die Gasentwickelung in *K'* aufhört, saugt man wieder an *a* und wiederholt dies

---

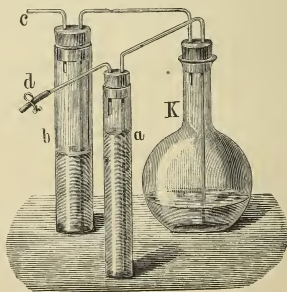
[1]) Der Wassergehalt der Soda wird durch schwaches Glühen einer abgewogenen Probe bestimmt.

so oft, bis alles Natriumcarbonat zersetzt ist. Schliesslich lässt man fast den ganzen Rest der Schwefelsäure nach *K'*, wodurch sich der Inhalt des Kolbens so stark erhitzt, dass auch die in der Flüssigkeit absorbirt enthaltene Kohlensäure ausgetrieben wird, entfernt dann den Verschluss bei *c* und ersetzt durch Saugen bei *a*, die in dem Apparate enthaltene Kohlensäure durch atmosphärische Luft. Nach dem Erkalten wird der Apparat gewogen. Die Gewichtsdifferenz bezeichnet die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure.

Enthält die Soda Sulfide, Sulfite oder Hyposulfite (rohe Soda), so entweicht neben Kohlensäure noch Schwefelwasserstoff und schwefelige Säure. Man fügt dann zu der Lösung der Probe einen Ueberschuss von Kaliumchromat hinzu, welches die erwähnten Gase zu Schwefelsäure oxydirt. Bei Gegenwart von Chloriden würde durch die frei werdende Chlorwasserstoffsäure ebenfalls ein zu hohes Resultat gefunden werden, welches durch einen Zusatz von Silbersulfat vermieden werden kann.

Die Einrichtung des Mohr'schen Apparates, welcher besonders auch dann mit Vortheil angewendet werden kann, wenn Oxyde vorhanden sind, welche mit Schwefelsäure unlösliche Sulfate bilden (z. B. zur Bestimmung der Kohlensäure in Kalkspath), erhellt aus der Fig. 46. *K* ist die zur Zer-

Fig. 46.



setzung der Substanz bestimmte Flasche von etwa 100 CC. Inhalt, *a* enthält Chlorwasserstoffsäure, *b* concentrirte Schwefelsäure. Man operirt nun ähnlich wie vorhin und saugt an der Röhre *c*, indem man gleichzeitig den Quetschhahn bei *d* öffnet. Letzterer wird sofort geschlossen, sobald eine Quantität Chlorwasserstoffsäure von *a* nach *K* hinübergeflossen ist, wodurch die Kohlensäure die Röhre *b* passiren muss und durch die Schwefelsäure getrocknet wird. Hat die Gasentwickelung nachgelassen, so wiederholt man die Operation und lässt schliesslich die ganze Menge der in *a* befindlichen Chlorwasserstoffsäure in den Kolben *K* fliessen. Man öffnet dann den Quetschhahn bei *d* und entfernt durch Saugen an *c* die noch im Apparate befindliche Kohlensäure.

Die andere Art, den Gehalt an Carbonat in einer Soda zu finden, besteht in der Anwendung einer titrirten Säure. Den Sättigungspunkt erkennt man daran, dass Lackmustinctur, welche man zu der Lösung des Alkalicarbonats hinzufügt, ihre Farbe von Blau in Roth umändert. Da man die Mengen der verschiedenen Oxyde genau kennt, welche nothwendig sind, um mit einer bestimmten Säure ein normales Salz zu bilden, so lässt sich aus dem Volum der verbrauchten titrirten Säure die Menge von Carbonat leicht berechnen.

Als Säure sind vorzüglich Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Oxalsäure in Gebrauch. In Fabriken, wo derartige Bestimmungen täglich ausgeführt werden, stellt man sich, um eine weitere Berechnung des Resultates zu umgehen, gewöhnlich sogenannte Normalsäuren dar, d. h. solche, welche in 1 Liter das Molekül der betreffenden Säure, in Grammen ausgedrückt, enthalten. Bei Anwendung von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure ist die Darstellung einer Normalflüssigkeit ziemlich umständlich. Man ist daher stets genöthigt, den Titer einer solchen Säure durch einen besonderen Versuch festzustellen. Da die Oxalsäure leicht chemisch rein erhalten werden kann, so ist die Anwendung dieser Säure besonders dann vorzuziehen, wenn man sich möglichst rasch eine genau titrirte Lösung darstellen will. Man verwendet gewöhnlich eine Lösung, welche 6,3 g krystallisirte Oxalsäure ($C_2H_2O_4$ +

$2H_2O$), in einzelnen Fällen auch eine solche, welche 0,63 g Oxalsäure im Liter enthält.

Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure werden gewöhnlich $^1/_{10}$ normal hergestellt. Annähernd wird dieser Gehalt erreicht, wenn man eine Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,032 oder eine Chlorwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1,018 in Anwendung bringt.

Titerstellung der Säure. Als Ausgangspunkt dient chemisch reines trocknes Natriumcarbonat. Da letzteres schwer ganz rein zu haben ist und das Natriumhydrocarbonat (doppelt kohlensaures Natron) chemisch rein im Handel vorkommt, so führt man dieses durch schwaches Glühen in Natriumcarbonat über und löst eine gewogene Quantität desselben (etwa 1 bis 1,5 g) in Wasser. Diese Lösung versetzt man mit etwas Lackmustinctur [1]) (es ist zweckmässig, stets ein gleiches Volumen, sowohl bei der Titerstellung, als bei der nachfolgenden Analyse hinzuzufügen), lässt nun aus der Bürette allmälich von der zu titrirenden Säure hinzufliessen, bis eine schwache Röthung der Flüssigkeit eintritt, und kocht. Durch das Kochen wird die in der Flüssigkeit absorbirt enthaltene Kohlensäure, welche die Röthung des Lackmus bewirkte, ausgetrieben und die Flüssigkeit wieder blau. Man fügt nun wieder eine Portion der Säure hinzu und kocht nochmals. Schliesslich gelangt man zu einem Punkte, wo der nächste Tropfen der Säure

---

[1]) Die Lackmustinctur wird erhalten, wenn man die im Handel vorkommenden Lackmuswürfel zuerst mit starkem Alkohol extrahirt, den Alkohol abgiesst und nun mit heissem Wasser auszieht. Die wässerige Lösung wird mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert und dann mit einem Ueberschuss von Barytwasser versetzt. Man entfernt dann den Baryt durch Einleiten von Kohlensäure, kocht und filtrirt. Die Lackmustinctur wird in offenen Gefässen aufbewahrt. An Stelle der Lackmustinctur sind eine Anzahl anderer Indicatoren in Vorschlag gebracht worden, so z. B. das Corallin. Fügt man ein bis zwei Tropfen Corallinlösung zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit, so wird dieselbe stark rosenroth gefärbt, welche Farbe auf Zusatz einer Säure wieder verschwindet. Man fügt demnach so lange von der zu titrirenden, oder titrirten Säure hinzu, bis die Flüssigkeit farblos ist.

die Flüssigkeit bleibend roth färbt und die Farbe selbst beim längeren Kochen nicht mehr verschwindet. Dieser Punkt bildet die Endreaction.

Diese Art der Titerstellung ist ziemlich umständlich und zeitraubend und ist besonders dann nicht zu empfehlen, wenn man nicht den Gehalt der Säure (oder bei Anwendung der Methode selbst, den Gehalt an Carbonat) ungefähr kennt und das zur Zersetzung nothwendige Volumen nicht annähernd berechnen kann. Man zieht es daher gewöhnlich vor (und dieses Verfahren ist auch genauer), einen Ueberschuss an Säure hinzuzufügen und diesen Ueberschuss durch eine Alkalilösung von bekannter Concentration zurückzutitriren. Mohr wendet hierzu Natronlauge an, von welcher 1 CC. ein gleiches Volumen der Säure neutralisirt. Eine solche Lauge besitzt, wenn man Säuren von der oben angegebenen Stärke verwendet, ein spec. Gewicht von 1,05. Die Natronlauge bietet indess den Uebelstand, dass sie stets mehr oder weniger Kohlensäure enthält, welche beim Versetzen mit einer Säure frei wird und auf die Farbe der Lackmustinctur einwirkt. Ersetzt man die Natronlauge durch Ammoniak, so tritt der Uebergang von Blau in Roth und umgekehrt sehr scharf hervor, da hier keine freie Kohlensäure in's Spiel kommt. Der einzige Uebelstand, welcher der Anwendung von Ammoniak entgegentritt, ist seine Flüchtigkeit. Diese lässt sich indess leicht umgehen, wenn man eine schwächere Ammoniakflüssigkeit, etwa eine solche vom spec. Gewicht 0,993, hierzu verwendet.

Man stellt nun vorerst das Verhältniss der Säure zu der Ammoniakflüssigkeit (oder Natronlauge) fest, indem man ein abgemessenes und mit Lackmustinctur versetztes Volumen der Säure mit Ammoniak neutralisirt, bis die rothe Farbe der Flüssigkeit in Blau übergeht, und berechnet hieraus, wie viele CC. Ammoniak 1 CC. Säure entsprechen. Dann fügt man, behufs Titerstellung der Säure, einen Ueberschuss der letzteren zu der Lösung von Natriumcarbonat hinzu und titrirt den Ueberschuss (bei Anwendung von Ammoniak nach dem vollständigen Erkalten) mit Natronlauge oder Ammoniak zurück. Es ist wohl überflüssig zu erwähnen, dass man so lange

Natronlauge oder Ammoniak zugibt, bis die Farbe der Flüssigkeit von Roth in Blau übergeht.

Werden n CC. Ammoniak zur Sättigung von m CC. der Säure verbraucht, so entspricht 1 CC. der Säure $\frac{n}{m}$ CC. Ammoniak.

Wurden zur Uebersättigung des Natriumcarbonats r CC. Säure verbraucht und zum Rücktitriren des Säure-Ueberschusses t CC. Ammoniak, welche also $\frac{m}{n} \cdot t$ CC. Säure entsprechen, so waren zur Neutralisation des Natriumcarbonats $r - \frac{m}{n} \cdot t$ CC. Säure nöthig.

Bezeichnet man letztere mit v und hat man a Grm. Natriumcarbonat zum Versuche angewandt, so entspricht 1 CC. der Säure $\frac{a}{v}$ Grm. Na_2CO_3. Hieraus lässt sich ebenfalls der Gehalt an wasserfreier Säure in 1 CC. derselben leicht berechnen. Entspricht z. B. bei Anwendung von Schwefelsäure 1 CC. derselben a Grm. Natriumcarbonat, so findet man den Gehalt an wasserfreier Schwefelsäure in 1 CC. nach der Proportion: $Na_2CO_3 : SO_3 = a : x$.

Die Bestimmung des Gehaltes an Natriumcarbonat in irgend einer Sodaprobe geschieht nun genau, wie die Titerstellung der Säure.

Enthält die Soda Natronhydrat (Aetznatron), Schwefelnatrium oder Natriumhyposulfit, so werden diese ebenfalls bei der Titrirung mit einer Säure zersetzt und unrichtigerweise als Natriumcarbonat in Rechnung gebracht [1]).

Zur Bestimmung des Natronhydrats neben Natriumcarbonat fällt man die wässerige Lösung der Soda mit einem Ueberschuss von Chlorbaryum, filtrirt das Baryumcarbonat ab und bestimmt in dem Filtrate, oder in einem aliquoten

---

[1]) Enthält die Soda kein Hyposulfit, so kann man zur Oxydation der Schwefelverbindung die Soda vorher mit Kaliumchlorat erhitzen und die wässerige Lösung der Schmelze titriren.

Theil desselben, das Natronhydrat mit Chlorwasserstoffsäure von bekanntem Gehalt, indem man, wie oben angegeben, verfährt.

Schwefelnatrium und Natriumhyposulfit können Beide durch eine Jodlösung von bekanntem Gehalt bestimmt werden (S. 261). Man säuert hierzu die Auflösung einer neuen Portion mit Essigsäure an, versetzt mit Stärkelösung und titrirt mit Jod, wodurch man den Gehalt an Schwefelwasserstoff und unterschwefeliger Säure erfährt. Eine zweite Portion fällt man mit ammoniakalischer Zinklösung oder Manganoxydulsulfat, so lange noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt das Schwefelzink resp. Schwefelmangan ab und bestimmt in dem Filtrate die unterschwefelige Säure ebenfalls mit Jod. Die Menge der zur Zersetzung des Schwefelnatriums erforderlich gewesenen Jodlösung ergibt sich dann aus der Differenz.

Anstatt die dem gefundenen Schwefelnatrium etc. entsprechenden CC. Normalsäure in Abzug zu bringen und die Menge von Natriumcarbonat aus dem Rest der verbrauchten Säure zu berechnen, zieht man es auch zuweilen vor, das Natriumcarbonat durch eine directe Bestimmung zu ermitteln. Zu dieser Bestimmung ist der oben erhaltene Niederschlag von Baryumcarbonat geeignet, und man kann die im Niederschlage enthaltene Kohlensäure entweder mit titrirter Chlorwasserstoffsäure oder auch gewichtsanalytisch, nach dem S. 25 angegebenen Verfahren bestimmen.

Fresenius [1]) verbindet die Bestimmung der Kohlensäure mit der des Schwefelnatriums und wendet hierzu einen, dem S. 25 beschriebenen ähnlichen Apparat an. Zu dem Versuche selbst wird eine abgewogene Probe der Soda in dem Kolben *K* mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Zur Condensation der sich beim nachherigen Kochen verflüchtigenden Chlorwasserstoffsäure ersetzt man das kugelförmige Rohr *b* durch einen aufwärts gerichteten Kühler (siehe S. 28). Die Röhren *f* und *g*

---

[1]) Zeitschr. für analyt. Chemie **10**, 75.

werden wie früher beschickt. Zur Absorption des Schwefelwasserstoffs verbindet man *g* mit zwei Uförmig gebogenen, Kupfervitriol-Bimsstein und Chlorcalcium enthaltenden Röhren und diese mit den Natronkalkröhren *k* und *l*. Der Kupfervitriol-Bimsstein wird erhalten, indem man den zu erbsengrossen Stücken zerkleinerten Bimsstein mit einer heissen concentrirten Lösung von Kupfervitriol (auf 60 g Bimsstein etwa 30 g Kupfervitriol) übergiesst und zur Trockne verdampft. Die getrockneten Stücke werden noch 4 Stunden bei ungefähr 150—160° C. erhitzt und in einem geschlossenen Gefässe aufbewahrt. Die Füllung der beiden Röhren geschieht wie die der Natronkalkröhren (5/6 Kupfervitriol-Bimsstein und 1/6 Chlorcalcium). Man operirt nun ähnlich, wie dies S. 25 angegeben wurde, nur mit dem Unterschiede, dass zur Austreibung des Schwefelwasserstoffs die in *K* befindliche Flüssigkeit einige Zeit hindurch gekocht werden muss, unter fortwährendem Durchleiten von atmosphärischer Luft. Aus der Gewichtszunahme der beiden Kupfervitriol-Bimssteinröhren und der Natronkalkröhren ergibt sich die Menge von Schwefelwasserstoff resp. Kohlensäure.

Enthält die Sodaprobe unterschwefeligsaures Salz, so ist zu berücksichtigen, dass dieses durch Chlorwasserstoffsäure, unter Bildung von schwefeliger Säure, zersetzt wird. Letztere würde nun ebenfalls von Natronkalk aufgenommen und als Kohlensäure in Rechnung gebracht. Um in diesem Falle die Methode anwenden zu können, muss zwischen der zweiten Kupfervitriol-Bimssteinröhre und der Natronkalkröhre *n* ein mit Chromsäure gefülltes Rohr (siehe S. 231) und noch ein Chlorcalciumrohr eingeschaltet werden.

Die Soda des Handels enthält stets noch Chlornatrium und Natriumsulfat, welche wie gewöhnlich bestimmt werden. Bei der maassanalytischen Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure mit Silbernitrat (S. 37) neutralisirt man die Auflösung der Probe vorerst mit Salpetersäure, so dass die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagirt.

Pottasche.

Es sind hier dieselben Bestimmungen wie vorhin auszuführen. Ist der Pottasche Soda beigemengt, so hat die Titrirung mit einer Säure keinen Werth; es muss dann der Gehalt von Kaliumcarbonat neben Natriumcarbonat bestimmt werden. Zu diesem Zwecke säuert man die wässerige Lösung der Pottasche mit Essigsäure an, erhitzt, bis die Kohlensäure verjagt ist, und fällt die noch heisse Flüssigkeit mit Bleiacetat. Nach dem Erkalten bringt man die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen und pipettirt, sobald sich der Niederschlag vollständig abgesetzt hat, ein gewisses Volumen ab, welches, zur Entfernung des Blei-Ueberschusses, mit Schwefelwasserstoffgas gefällt wird. Die von Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure in einer gewogenen Platinschale zur Trockne verdampft und die Summe von Chlorkalium und Chlornatrium bestimmt (S. 18). Man kann nun entweder die Menge von Chlorkalium durch Fällen mit Platinchlorid (S. 36) oder auch das Chlor (gewichtsanalytisch oder maassanalytisch) bestimmen (S. 6 und S. 37) und aus dem gefundenen Chlorkalium und Chlornatrium auf Kalium- und Natriumcarbonat berechnen.

Weinstein und andere sauer reagirende Salze.

Zur Bestimmung des Kaliumhydrotartrats im rohen Weinstein titrirt man dessen wässerige Lösung mit Natronlauge oder Ammoniak. Der Gehalt letzterer Lösungen an Natron oder Ammoniak wird durch eine Säure von bekanntem Gehalt fixirt (S. 313). Den Weinstein bringt man durch Kochen mit einer genügenden Menge Wasser in Lösung, filtrirt den Rückstand von Kieselsäure etc. ab, versetzt das Filtrat mit Lackmustinctur und lässt die Alkalilösung (bei Anwendung von Ammoniak erst nach vollständigem Erkalten) hinzufliessen, bis die rothe Farbe in Blau übergeht.

Bei einzelnen Weinsteinsorten findet nicht ein Uebergang

in Blau, sondern in Grün statt, welche Endreaction gleich scharf markirt ist.

Die Natron- oder Ammoniakflüssigkeit von bekannter Stärke kann ebenfalls noch zur Bestimmung anderer Salzlösungen von saurer Reaction, so zur Bestimmung von Kalium- oder Natriumhydrosulfat, Kaliumhydrooxalat etc. und selbstverständlich auch zur Bestimmung freier Säuren (Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure[1]), Oxalsäure, Citronensäure etc.) benutzt werden.

Seife.

Bei der Werthbestimmung der Seife handelt es sich gewöhnlich um die Menge von Alkali, Fett und Wasser.

Ersteres kann leicht durch Titriren mit Schwefel- oder Chlorwasserstoffsäure von bekanntem Gehalt bestimmt werden. Man löst eine abgewogene Probe der Seife in Wasser und lässt aus der Bürette so viel von der Säure hinzufliessen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf Lackmuspapier einen rothen Fleck erzeugt. Nimmt man diese Operation in einer gewogenen Porzellanschale vor, so kann dieselbe Probe zur Bestimmung des Fettgehaltes dienen. Man lässt dann die mit Säure neutralisirte Flüssigkeit erkalten, trennt letztere von dem erstarrten Fett und erwärmt dasselbe auf Zusatz von destillirtem Wasser, um die letzten Reste des in dem Fett eingeschlossenen Alkalis zu entfernen. Nach dem Erkalten wird das Wasser abgegossen und das Fett in der Porzellanschale bei ungefähr 110° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Ist der Seife Soda beigemengt, so lässt sich letztere durch Bestimmung der Kohlensäure (nach S. 25 oder S. 310) ermitteln. Man kann auch eine abgewogene Probe der Seife mit absolutem Alkohol extrahiren, das unlösliche Natrium-

---

[1]) Phosphorsäure kann nicht direct maassanalytisch bestimmt werden.

carbonat nach dem Filtriren und Auswaschen in Wasser lösen und titrimetrisch bestimmen.

Der Wassergehalt der Seife ergibt sich aus dem Gewichtsverlust der bei 110—120° C. getrockneten Probe.

Salpeter.

Hauptbestandtheil: Kaliumnitrat, gewöhnlich neben Natrium-, Calcium- und Magnesiumnitrat, ferner Chloralkalien und Alkalisulfate.

Enthält der zu untersuchende Salpeter keine anderen Nitrate beigemengt, so kann man den Gehalt an Kaliumnitrat aus der vorhandenen Salpetersäure berechnen. Wie bereits S. 249 erwähnt wurde, zersetzen sich Nitrate mit Eisenoxydulsalzen, bei Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure, unter Bildung von Eisenoxydsalz, Wasser und Stickoxydgas. Zur Bestimmung der Salpetersäure erhitzt man nun eine Probe des Salzes bei Luftabschluss (siehe Fig. 15) mit einer gewogenen, überschüssigen Menge von metallischem Eisen oder Eisenoxydul-Ammoniumsulfat (S. 77) auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure. Nach beendigter Zersetzung ermittelt man entweder den Rest nicht oxydirten Eisenoxydulsalzes mit Chamäleon oder Kaliumbichromat (S. 76 und 79), oder man bestimmt direct das gebildete Eisenoxydsalz mit Zinnchlorür (S. 95). Die Berechnung ergibt sich leicht aus der S. 250 gegebenen Formel.

Wenn es sich um Bestimmung des Handelswerthes eines Salpeters handelt, welcher ausser dem Kaliumnitrat noch andere salpetersaure Verbindungen enthält, so ist die vorstehende Methode nicht anwendbar. Es bleibt dann nichts anderes übrig, als eine Bestimmung des vorhandenen Kaliums vorzunehmen. Man führt zuerst die Nitrate in Chloride über, welches entweder durch wiederholtes Eindampfen der Probe mit rauchender Chlorwasserstoffsäure oder auch durch mehrfaches Glühen mit Chlorammonium geschehen kann. Das Kalium wird als Kaliumplatinchlorid bestimmt (S. 36).

Enthält der Salpeter Calcium- oder Magnesiumverbindungen, so verfährt man nach S. 40.

Die Bestimmung der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure geschieht nach S. 2 und S. 6.

Der Wassergehalt wird durch Trocknen der Probe bei 120° C. ermittelt.

Schiesspulver.

Bestandtheile: Salpeter, Kohle, Schwefel (Wasser).

Die gebräuchlichste Methode der Analyse des Schiesspulvers besteht darin, dass man eine über concentrirter Schwefelsäure im Exsiccator oder bei 70° C. getrocknete Probe desselben auf einem gewogenen Filtrum mit heissem Wasser, bis zur vollständigen Entfernung des Salpeters auswäscht. Man dampft das Filtrat in einer gewogenen Platinschale zur Trockne und bestimmt das Gewicht des bei 120° C. getrockneten Rückstandes. Die Gesammtmenge von Kohle und Schwefel ergibt sich dann aus der Differenz. Um die Menge des letzteren zu bestimmen, extrahirt man den trocknen Rückstand auf dem Filter mit Schwefelkohlenstoff oder auch mit Schwefelammonium. Man kann nun entweder den Schwefel aus der Differenz berechnen, indem man das Gewicht der bei 100° C. getrockneten Kohle bestimmt, oder man verdampft, bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff, das Filtrat zur Trockne und bestimmt das Gewicht des bei 70° C. getrockneten Schwefels.

Tabellen zur Berechnung der Analysen.

	Atom- resp. Molekulargewicht.	100 Theile entsprechen:
Aluminium	Al 27,3	
Thonerde	Al_2O_3 102,48	53,28 **Al**
Antimon	Sb 122	
Antimonoxydantimoniat	SbO_2 154	79,22 **Sb**
Antimonsulfür	Sb_2S_3 340	71,76 **Sb**
Arsen	As 74,9	
Magnesiumarsenat	$Mg_2As_2O_7$ 309,4	48,42 **As**
		74,21 **As_2O_5**
		63,89 **As_2O_3**
Ammoniummagnesium-	$2MgO(NH_4)_2O$	39,49 **As**
arsenat	$As_2O_5 + H_2O$	
	379,34	60,53 **As_2O_5**
		52,11 **As_2O_3**
Arsensulfür	As_2S_3 245,74	60,96 **As**
		80,44 **As_2O_3**
Baryum	Ba 136,8	
Baryumsulfat	$BaSO_4$ 232,62	58,81 **Ba**
		65,67 **BaO**
Baryumcarbonat	$BaCO_3$ 196,65	69,56 **Ba**
		77,68 **BaO**
Kieselfluorbaryum	$BaSiFl_6$ 279,4	48,96 **Ba**
		54,67 **BaO**
Beryllium	Be 7,0	
Blei	Pb 206,4	
Bleioxyd	PbO 222,36	92,82 **Pb**
Chlorblei	$PbCl_2$ 277,14	74,47 **Pb**
		80,23 **PbO**

	Atom- resp. Molekulargewicht.	100 Theile entsprechen:
Schwefelblei	PbS 238,38	86,58 **Pb**
		93,28 **PbO**
Bleisulfat	$PbSO_4$ 302,22	68,29 **Pb**
		73,57 **PbO**
Bor	B 11	
Borsäure	B_2O_3 69,88	31,43 **B**
Borfluorkalium	$KBFl_4$ 126,1	8,73 **B**
		27,75 **B_2O_3**
Brom	Br 79,75	
Bromsilber	AgBr 187,41	42,55 **Br**
Cadmium	Cd 111,6	
Cadmiumoxyd	CdO 127,56	87,49 **Cd**
Schwefelcadmium	CdS 143,58	77,73 **Cd**
		88,84 **CdO**
Caesium	Cs 133	
Calcium	Ca 39,9	
Kalk	CaO 55,86	71,41 **Ca**
Calciumcarbonat	$CaCO_3$ 99,75	40,00 **Ca**
		56,00 **CaO**
Calciumsulfat	$CaSO_4$ 135,72	29,398 **Ca**
		41,16 **CaO**
Cer	Ce 138	
Chlor	Cl 35,37	
Chlorsilber	AgCl 143,03	24,73 **Cl**
Chrom	Cr 52,4	
Chromoxyd	Cr_2O_3 152,68	68,64 **Cr**
Baryumchromat	$BaCrO_4$ 253,04	20,71 **Cr**
		30,17 **Cr_2O_3**
		39,63 **CrO_3**
Bleichromat	$PbCrO_4$ 322,64	16,24 **Cr**
		23,66 **Cr_2O_3**
		31,08 **CrO_3**

	Atom- resp. Molekulargewicht.	100 Theile entsprechen:
Didym	Di 95	
Eisen	Fe 55,9	
Eisenoxyd	Fe_2O_3 159,68	70,01 **Fe**
		90,00 **FeO**
Erbium	E 112,6	
Fluor	Fl 19,1	
Fluorcalcium	$CaFl_2$ 78,1	48,91 **Fl**
Gold	Au 196,6	
Indium	In 113,4	
Jod	J 126,53	
Jodsilber	AgJ 234,19	54,03 **J**
Jodpalladium	PdJ_2 359,26	70,44 **J**
Iridium	Ir 196,7	
Kalium	K 39,04	
Chlorkalium	KCl 74,41	52,47 **K**
		63,19 **K_2O**
Kaliumsulfat	K_2SO_4 173,90	44,89 **K**
		54,08 **K_2O**
Kaliumplatinchlorid	K_2PtCl_6 487	16,03 **K**
		19,31 **K_2O**
		30,56 **KCl**
		35,71 **K_2SO_4**
Kobalt	Co 58,6	
Kobaltoxydul	CoO 74,56	78,59 **Co**
Kohlenstoff	C 11,97	
Kohlensäure	CO_2 43,89	27,27 **C**
Calciumcarbonat	$CaCO_3$ 99,75	44,00 **CO_2**
Baryumcarbonat	$BaCO_3$ 196,65	30,43 **CO_2**
Kupfer	Cu 63,3	
Kupferoxyd	CuO 79,26	79,86 **Cu**
Schwefelkupfer	Cu_2S 158,58	79,83 **Cu**
Lanthan	La 92,5	

	Atom- resp. Molekulargewicht.	100 Theile entsprechen:
Lithium	Li 7,01	
Chlorlithium	LiCl 42,38	16,54 **Li**
		35,37 **Li_2O**
Lithiumsulfat	Li_2SO_4 109,84	12,76 **Li**
		27,29 **Li_2O**
		77,17 **LiCl**
Magnesium	Mg 23,94	
Magnesia	MgO 39,90	60,00 **Mg**
Magnesiumpyrophosphat	$Mg_2P_2O_7$ 221,52	21,61 **Mg**
		36,02 **MgO**
Mangan	Mn 54,8	
Mangansulfür	MnS 86,78	63,15 **Mn**
		81,54 **MnO**
		90,73 **Mn_2O_3**
Manganoxyduloxyd	Mn_3O_4 228,24	72,03 **Mn**
		93,01 **MnO**
		103,496 **Mn_2O_3**
Molybdän	Mo 95,6	
Molybdänsulfür	MoS_3 191,54	49,91 **Mo**
Natrium	Na 22,99	
Chlornatrium	NaCl 58,36	39,39 **Na**
		53,07 **Na_2O**
Natriumsulfat	Na_2SO_4 141,80	32,42 **Na**
		43,68 **Na_2O**
Nickel	Ni 58,6	
Nickeloxydul	NiO 74,56	78,59 **Ni**
Niob	Nb 94	
Osmium	Os 198,6	
Palladium	Pd 106,2	
Phosphor	P 30,96	
Magnesiumpyrophosphat	$Mg_2P_2O_7$ 221,52	27,95 **P**
		63,98 **P_2O_5**
		85,59 **PO_4**

	Atom- resp. Molekulargewicht.	100 Theile entsprechen:
Calciumphosphat	$Ca_3P_2O_8$ 309,30	45,82 P_2O_5 63,24 H_3PO_4
Platin	Pt 196,7	
Quecksilber	Hg 199,8	
Schwefelquecksilber	HgS 231,78	86,20 Hg
Quecksilberchlorür	HgCl 235,17	84,96 Hg
Rhodium	Rh 104,1	
Rubidium	Rb 85,2	
Ruthenium	Ru 103,5	
Sauerstoff	O 15,96	
Schwefel	S 31,98	
Baryumsulfat	$BaSO_4$ 232,62	13,75 S 34,33 SO_3 41,19 SO_4
Selen	Se 78	
Silber	Ag 107,66	
Chlorsilber	AgCl 143,03	75,27 Ag
Silicium	Si 28	
Kieselsäure	SiO_2 59,92	46,73 Si
Stickstoff	N 14,01	
Chlorammonium	NH_4Cl 53,38	26,24 N 31,87 NH_3
Ammoniumplatinchlorid	$N_2H_8PtCl_6$ 444,94	6,297 N 7,65 NH_3 8,09 NH_4
Strontium	Sr 87,2	
Strontiumsulfat	$SrSO_4$ 183,02	47,64 Sr 56,36 SrO
Tantal	Ta 182	
Tellur	Te 128	
Thallium	Tl 202,7	

	Atom- resp. Molekulargewicht.	100 Theile entsprechen:
Thorium	Th 115,6	
Titan	Ti 48	
Titansäure	TiO_2 79,92	60,06 **Ti**
Uran	Ur 120	
Uranoxydul	UrO 135,96	88,26 **Ur**
Uranoxyduloxyd	Ur_3O_4 423,84	84,94 **Ur**
Vanadin	V 51,2	
Wasserstoff	H 1	
Wasser	H_2O 17,96	11,14 **H**
Wismuth	Bi 207,5	
Wismuthoxychlorid	BiClO 258,83	80,17 **Bi**
Wismuthoxyd	Bi_2O_3 462,88	89,65 **Bi**
Wolfram	W 184	
Wolframsäure	WO_3 231,88	79,35 **W**
Yttrium	Y 61,6	
Zink	Zn 64,9	
Zinkoxyd	ZnO 80,86	80,26 **Zn**
Schwefelzink	ZnS 96,88	66,99 **Zn**
Zinn	Sn 117,8	
Zinnoxyd	SnO_2 149,72	78,68 **Sn**
Zirkon	Zr 90	
Zirkonerde	ZrO_2 121,92	73,82 **Zr**

Tabelle der Tension des Wasserdampfes für die Temperaturen von 10° C bis 25° C.

Temperatur.	*Tension.*
10° C.	9,165 mm.
11° „	9,792 „
12° „	10,457 „
13° „	11,162 „
14° „	11,908 „
15° „	12,699 „
16° „	13,536 „
17° „	14,421 „
18° „	15,357 „
19° „	16,346 „
20° „	17,391 „
21° „	18,495 „
22° „	19,659 „
23° „	20,888 „
24° „	22,184 „
25° „	23,550 „

Tabelle zur Berechnung der Härtegrade aus den verbrauchten CC. Seifenlösung.

Verbrauchte Seifenlösung.	*Härtegrade.*
3,4 CC.	0,5
5,4 „	1,0
7,4 „	1,5
9,4 „	2,0

Die Differenz von 1 CC. Seifenlösung = 0,25 Härtegrade.

11,3 CC.	2,5
13,2 „	3,0
15,1 „	3,5
17,0 „	4,0
18,9 „	4,5
20,8 „	5,0

Die Differenz von 1 CC. Seifenlösung = 0,26 Härtegrade.

22,6 CC.	5,5
24,4 „	6,0
26,2 „	6,5
28,0 „	7,0
29,8 „	7,5
31,6 „	8,0

Die Differenz von 1 CC. Seifenlösung = 0,27 Härtegrade.

33,4 CC.	8,5
35,0 „	9,0
36,7 „	9,5
38,4 „	10,0
40,1 „	10,5
41,8 „	11,0

Die Differenz von 1 CC. Seifenlösung = 0,29 Härtegrade.

43,4 CC.	11,5
45,0 „	12,0

Die Differenz von 1 CC. Seifenlösung = 0,31 Härtegrade.

Register.

Aluminium.

Antimon.

Arsen.

Baryum.

Blei.

Bor.

Brom.

Cadmium.

Calcium.

Chlor.

Chrom.

Eisen.

Fluor.

Gold.

Jod.

Kalium.

Kobalt.

Kohlenstoff.

Kupfer.

Lithium.

Magnesium.

Mangan.

Molybdän.

Natrium.

Nickel.

Phosphor.

Quecksilber.

Schwefel.

Selen.

Silber.

Silicium.

Stickstoff.

Strontium.

Tellur.

Titan.

Uran.

Vanadin.

Wasserstoff.

Wismuth.

Wolfram.

Zink.

Zinn.

Zirkon.

